

## THESIS / THÈSE

### MASTER IN CHEMISTRY PROFESSIONAL FOCUS

#### Electrodéposition d'un alliage CuZn sur un substrat de cuivre suivi de la dissolution sélective du zinc

Krid, Mohamed

*Award date:*  
2019

*Awarding institution:*  
University of Namur

[Link to publication](#)

#### General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

#### Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



**Université de Namur**

**Faculté des Sciences**

**ELECTRODEPOSITION D'UN ALLIAGE CuZn SUR UN SUBSTRAT DE CUIVRE  
SUIVI DE LA DISSOLUTION SELECTIVE DU ZINC**

**Mémoire présenté pour l'obtention du grade académique de Master Chimie «Chimie du Vivant et des  
Nanomatériaux» : Finalité Spécialisée**

Mohamed Krid

Janvier 2019

# Remerciement

Avant d'aborder le travail scientifique, je souhaiterais remercier toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser ce travail, soutenu et aidé.

Je souhaiterais adresser mes sincères remerciements aux Professeurs Zineb Mekhalif et Joseph Delhalle pour leur accueil au sein du laboratoire de Chimie et Electrochimie des Surfaces (CES), le partage de leurs connaissances et le soutien qu'ils m'ont apporté tout le long de ce travail.

Je remercie tout particulièrement mon encadrant Sébastien Vivegnis pour son implication dans le projet, sa pédagogie et ses conseils avisés. Sa patience et sa bonne humeur m'ont permis de tolérer plus facilement les moments un peu plus difficiles. Je le remercie également d'avoir été disponible tout le long de ce travail. Je souhaite également remercier le docteur Simon Detriche pour ses conseils, son aide et ses réflexions très intéressantes sur le travail.

Je remercie également les membres du laboratoire CES (Arvind, Bastien, Coco, Simon, Tania) pour tous les bons moments passés, les parties de belotte qui se finissaient souvent par des boîtes boîtes, la cohésion, l'entraide et l'entente générale au sein du laboratoire. Je souhaite remercier mes confrères de l'université qui m'ont supporté durant cinq années (Nef et les cho-boulettes, Beauf, Tsé-Tsé, petit-roux, Bastien) et d'autres qui m'ont supporté depuis bien plus longtemps (Arnaud, Charly, Jonathan, Sarah, Théo).

Pour terminer, je souhaiterais remercier mes parents, mon petit et mes grands frères qui m'ont soutenu durant toute la durée de mon parcours universitaire. Merci maman pour ta joie, ton courage et ta bonne humeur ainsi que pour les délicieux plats que tu nous prépares à moi et mon petit frère. Merci papa pour tes conseils avisés et ton courage.

**UNIVERSITE DE NAMUR**

**Faculté des Sciences**

Secrétariat du Département de Chimie

Rue de Bruxelles 61 – 5000 NAMUR

Téléphone : +32(0)81 72.54.44 – Télécopie : +32(0)81 72.54.40

E-mail : enseignement.chimie@unamur.be - [www.unamur.be/sciences](http://www.unamur.be/sciences)

## **Electrodéposition d'un alliage CuZn sur un substrat de cuivre suivi de la dissolution sélective du zinc**

KRID Mohamed

### Résumé

Alors que les batteries aux ions lithium sont largement utilisées comme source d'énergie dans les appareils électroniques, ils possèdent plusieurs inconvénients tels qu'une faible capacité de stockage durant les cycles de charge et de décharge autour de 400 mAh.g<sup>-1</sup>. Une manière d'améliorer la situation est de remplacer les traditionnelles anodes en graphite par du silicium électrodéposé sur un substrat de cuivre nanoporeux. Le présent projet se concentre sur l'élaboration d'une nanostructure de cuivre contenant des pores interconnectés.

Dans cette optique, la co-électrodéposition d'un alliage de CuZn sur un substrat de cuivre suivi d'une dissolution sélective par voie chimique est utilisée comme méthodologie de production de support de cuivre nanoporeux.

La co-électrodéposition de l'alliage CuZn est effectuée à partir de solutions utilisant du pyrophosphate comme agent complexant. L'étude du comportement électrochimique d'un substrat de cuivre dans différents bains de déposition et de l'établissement de dépôts riches en zinc ont été réalisés. Des dépôts lisses, adhérents et contenant des phases riches en zinc sont obtenus. Ensuite, la dissolution sélective chimique en plusieurs étapes, a permis d'élaborer des dépôts possédant une structure avec des pores connectés entre eux. Ces dépôts pourraient être utilisés comme support à la déposition du silicium pour l'élaboration de matériau d'anode des batteries aux ions lithium.

Mémoire de Master en Sciences Chimiques à Finalité Spécialisée.

Janvier 2019

**Promoteur** : Z. Mekhalif



# Table des matières

1.	Introduction .....	1
1.1	Batteries .....	1
1.2	Métaux nanoporeux .....	6
1.3	Electrodéposition d'un alliage CuZn .....	10
1.4	Dissolution sélective du zinc : dézincification .....	13
2.	Objectifs, choix et stratégies .....	15
2.1	Objectifs .....	15
2.2	Choix et stratégies .....	15
3.	Section expérimentale .....	16
3.1	Composition des solutions d'électrodéposition et de dissolution chimique .....	16
3.2	Préparation des substrats .....	16
3.3	Techniques électrochimiques .....	17
3.4	Techniques de caractérisation .....	17
3.4.1	Diffraction des rayons X (D.R.X.) .....	17
3.4.2	Microscopie électronique à balayage (M.E.B.) .....	18
3.4.3	Spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X (X.P.S.) .....	18
4.	Résultats .....	18
4.1	Etude de la réduction par voltamétrie cyclique des ions $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Zn}^{2+}$ à partir de bains contenant du pyrophosphate .....	18
4.1.1	Substrat de cuivre dans le bain <sub>0</sub> .....	19
4.1.2	Substrat de cuivre dans le bain <sub>Cu</sub> .....	20
4.1.3	Substrat de cuivre dans le bain <sub>Zn</sub> .....	23
4.2	Déposition potentiostatique et galvanostatique .....	25
4.2.1	Analyse par chronoampérométrie de la réduction des ions $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Zn}^{2+}$ dans différentes solutions (bain <sub>Cu</sub> , bain <sub>Zn</sub> et bain <sub>CuZn</sub> ) .....	25
4.2.2	Analyse par chronopotentiométrie de la réduction des ions $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Zn}^{2+}$ dans le bain <sub>CuZn</sub> .....	28
4.2.3	Analyse morphologique et structurale des dépôts formés .....	29
4.2.4	Analyse de la composition chimique des dépôts formés .....	33
4.3	Effet de la dissolution sélective .....	41

4.3.1	Analyse morphologique et structurale des dépôts formés .....	41
4.3.2	Analyse de la composition chimique des dépôts dissouts .....	45
5.	Conclusions .....	51
6.	Perspectives .....	53
7.	Annexes .....	54
7.1	Caractérisations électrochimique.....	54
7.1.1	Voltamétrie cylique .....	55
7.1.2	Chronoampérométrie et chronopotentiométrie .....	56
7.2	Caractérisations spectroscopique .....	58
7.2.1	Spectroscopie des photoélectrons induits par les rayons X (X.P.S.).....	58
7.3	Caractérisations structurale et morphologique .....	60
7.3.1	Microscopie électronique à balayage (M.E.B.).....	60
7.3.2	Diffraction des rayons X (D.R.X.) .....	62
8.	Références.....	64

# 1. Introduction

## 1.1 Batteries

De nos jours, les progrès dans les domaines de l'automobile, l'aéronautique, l'électroménager demandent une amélioration constante des systèmes de stockage de l'énergie électrique. La plupart de ces systèmes de stockage d'énergie sont des batteries.

Une batterie est constituée d'un assemblage de plusieurs accumulateurs électrochimiques secondaires qui sont rechargeables, car les réactions électrochimiques sont réversibles. Au cours de la décharge, l'énergie chimique due aux réactions à l'anode et à la cathode est transformée en énergie électrique. Au cours de la charge, l'application d'un courant externe inverse le processus électrochimique et les réactifs retrouvent leur forme initiale (composition et structure) et l'énergie électrochimique stockée peut être à nouveau utilisée [1].

Les accumulateurs électrochimiques secondaires sont caractérisés par une force électromotrice (U), une capacité de stockage (C) et une densité d'énergie (W).

- La force électromotrice, exprimée en V, correspond à la différence entre le potentiel des réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu simultanément aux électrodes positive et négative (équation 1) [1]. Cette différence de potentiel dépend de la nature des couples d'oxydo-réduction employés.

$$U = E_{\text{anode}}^0 - E_{\text{cathode}}^0 \quad 1$$

- La capacité de stockage massique théorique, exprimée en mAh.kg<sup>-1</sup> correspond au nombre d'électrons (i), exprimée en A, délivrés au cours du temps (t), exprimée en h, par unité de masse de matériau (équation 2) [1].

$$C = i \cdot t \quad 2$$

La densité d'énergie correspond à la quantité moyenne d'énergie délivrée au cours du temps par unité de masse de matériau exprimée en  $\text{Wh.kg}^{-1}$  ou de volume  $\text{Wh.L}^{-1}$  [1]. Cette grandeur est calculée via le produit de la capacité de stockage massique (C) par la force électromotrice (U) (équation 3).

$$W = C \cdot U \quad 3$$

Les accumulateurs électrochimiques aux ions lithium actuellement commercialisés sont basés sur l'utilisation, comme matériaux d'électrodes, de composés inorganiques et intermétalliques appelés composés d'intercalation [1]. Le matériau d'anode des accumulateurs ions lithium est constitué de feuilles de graphites entre lesquelles sont insérés des ions lithium. Le matériau de cathode des accumulateurs ions lithium est constitué d'oxydes métalliques, généralement du  $\text{MnO}_2$  et du  $\text{CoO}_2$ , qui peuvent accueillir de larges quantités d'ions lithium sans altérer leur structure cristallographique [1-3].

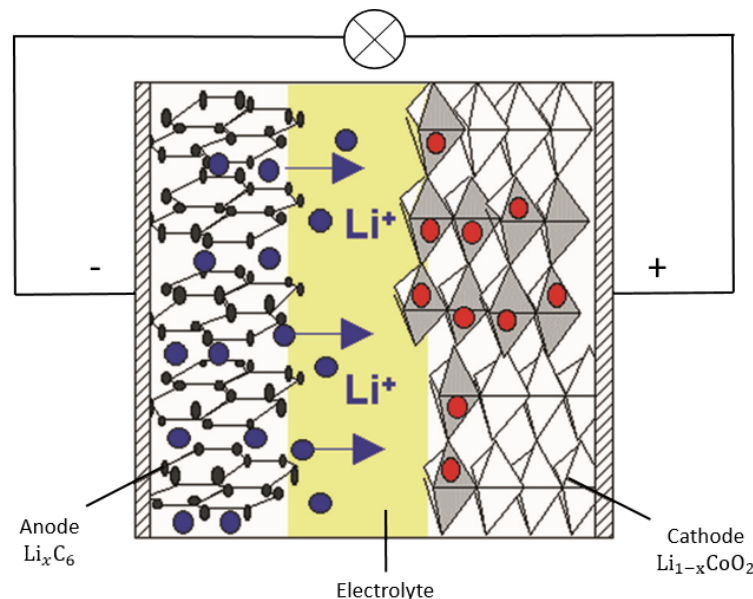


Figure 1 : Schéma de fonctionnement d'une batterie ion lithium au cours de sa décharge [2].

Au cours de la décharge de l'accumulateur, les ions lithium intercalés dans le graphite et les électrons sont libérés (équation 4). Les ions  $\text{Li}^+$  produits à l'anode diffusent à travers un électrolyte généralement constitué de solvants organiques (Figure 1) tels que le carbonate d'éthylène ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ ) ou le carbonate de propylène ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ ), contenant des sels de lithium tels que le lithium hexafluorophosphate ( $\text{LiPF}_6$ ), le lithium perchlorate ( $\text{LiClO}_4$ ) augmentant la conduction de la solution [3]. Lorsque ces ions atteignent la cathode, ils se

réduisent et forment un alliage avec l'oxyde de métal (équation 5). Les réactions inverses se produisent lors de la charge de l'accumulateur.



Les premières batteries rechargeables au lithium étaient constituées uniquement de lithium métallique comme matériau d'anode et d'un oxyde de métal ( $\text{MnO}_2$ ) comme matériau de cathode. Elles offraient une haute densité d'énergie en raison de la capacité massique théorique élevée du lithium ( $3862 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) et son potentiel standard de réduction parmi les plus négatifs ( $E^\circ = -3.04 \text{ V/ENH}$ ) [4]. Cependant, ces batteries posaient des problèmes de sécurité dûs à la formation de dendrite de lithium à la surface de l'anode qui entraîne un risque de court-circuit [4-5]. Ces dendrites résultent de l'accumulation de lithium métallique sur le solide formé à l'interface électrode-électrolyte (SEI) (Figure 2). Ce SEI est un solide qui provient de la dégradation de l'électrolyte à l'interface électrode-solution et sa formation consomme du lithium qui provenant de l'anode. En outre, la croissance de la SEI n'est pas contrôlée dans ces batteries au lithium. Par conséquent, on assiste à une perte importante de lithium et de la capacité de stockage de la batterie au cours du premier cycle [5-7].

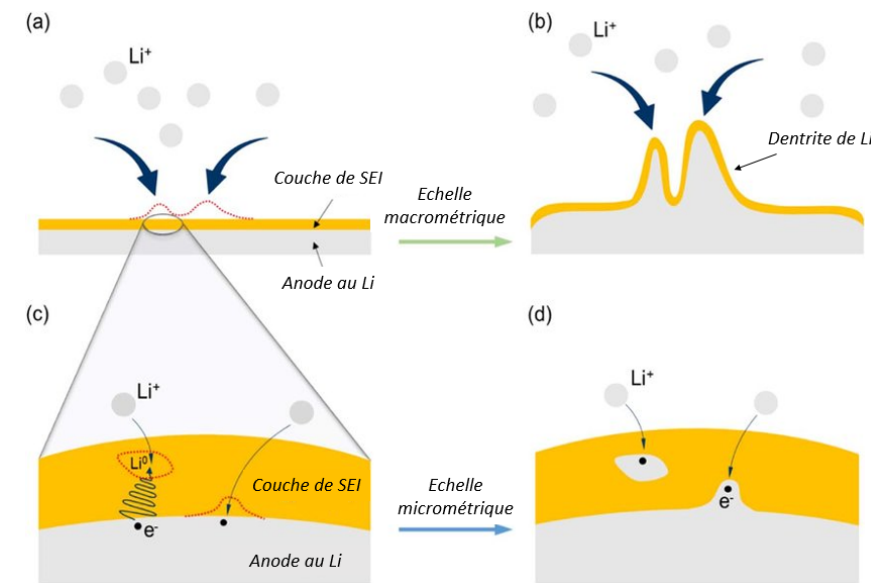
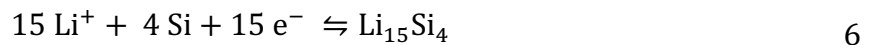


Figure 2 : Formation de dendrite de lithium au cours des cycles de charge, en (a) et (b) à l'échelle macroscopique, en (c) et (d) à l'échelle microscopique [5].

Les batteries aux ions lithium ont remplacé celles au lithium métallique pour des raisons de sécurité (court-circuit, surchauffe). Les feuilles de graphite utilisées dans le matériau d'anode des batteries aux ions lithium limite la formation d'une SEI instable et de dendrite de lithium. Cependant, la capacité de stockage du graphite est limitée à 372 mAh.g<sup>-1</sup> explique la faible densité d'énergie de ce type de batterie. De ce fait, les applications futures (véhicules électriques, stockage d'énergie renouvelable) nécessitent donc des batteries de meilleures performances. Par conséquent, plusieurs autres éléments ayant des capacités de stockage élevées tels que Si, Ag, Pt, Au, Cd, Ga, Ge ont été envisagés en tant que matériau d'anode [8-10]. Parmi ces éléments, le Si constitue un candidat idéal en raison de son abondance naturelle, sa capacité de stockage élevée (4200 mAh.g<sup>-1</sup>) et de sa non toxicité pour l'environnement. Cette capacité de stockage élevée est due au nombre d'atomes de lithium que le silicium accueille lors de la lithiation (équation 6). En effet, le Si peut lier en moyenne 4,4 atomes de Li [8] tandis que six atomes de C lient uniquement un atome de Li.



Cependant, l'utilisation du silicium comme matériau d'anode engendre certains problèmes. En premier lieu, les variations importantes de volume au cours des réactions de formation et de déstructuration de l'alliage de type Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> peuvent conduire à la perte de particules de silicium (Figure 3). Cette déstructuration de l'alliage entraîne une perte de la capacité de stockage, du contact avec le collecteur de courant et une diminution du nombre de cycles de décharge [8-10]. De plus, les variations de volumes induisent une croissance de la SEI à chaque cycle de charge et de décharge. Cette croissance de la SEI entraîne la diminution des performances du matériau d'anode utilisé.

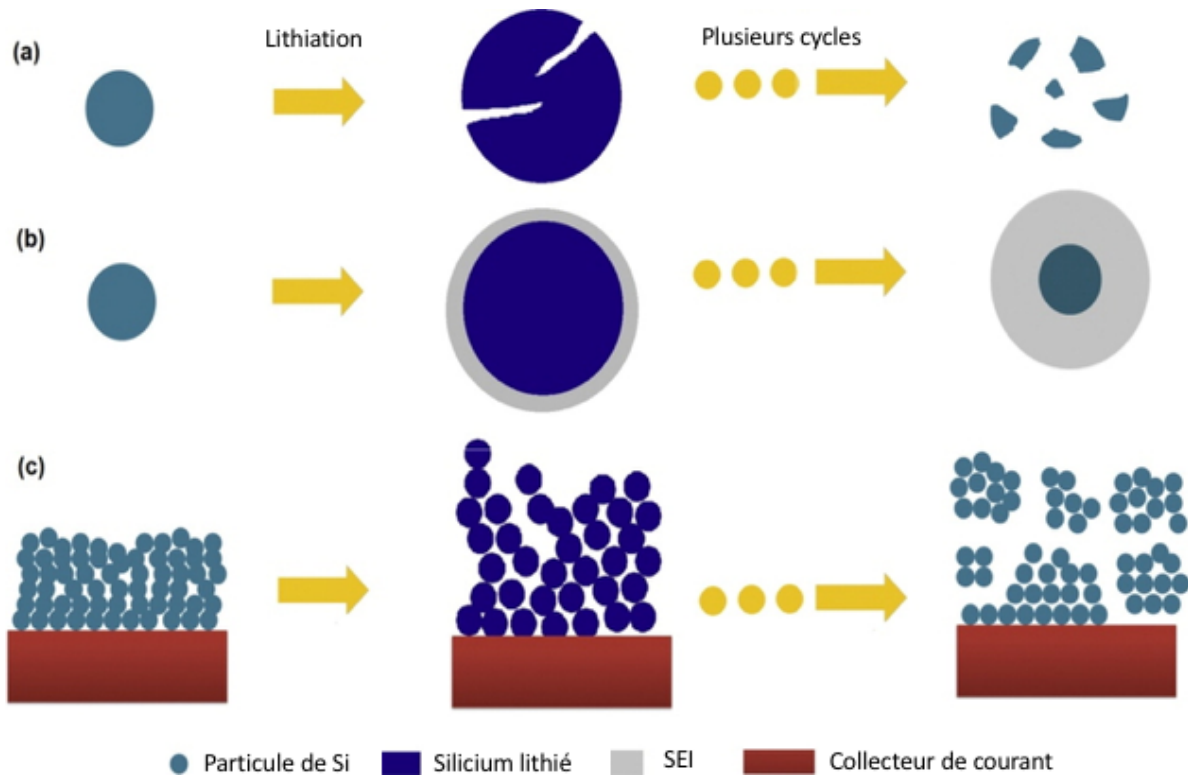


Figure 3 : Différents inconvénients rencontrés avec le Si comme matériau d'anode. En (a) la pulvérisation du Si, en (b) la croissance importante de la SEI est continue, en (c) l'évolution morphologique du Si [8].

Plusieurs options ont été proposées afin d'éviter la déstructuration du silicium et la croissance de la SEI. La première consiste à utiliser du silicium nanostructuré sous forme de nanotubes ou de nanofils. En effet, ces électrodes constituées de silicium nanostructuré peuvent tolérer de fortes variations de volume au cours des cycles de charge et de décharge. De plus, ces électrodes présentent une grande capacité de stockage théorique massique (environ  $3400 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) et une stabilité importante [7,10-12]. Les matériaux composites constitués de nanoparticules de silicium immergées dans une matrice carbonée sont une alternative intéressante. En effet, la matrice peut limiter la croissance de ces nanoparticules lors de la lithiation. Par conséquent, la formation de craquelures peut être évitée [10-11]. Finalement, il est possible d'utiliser un support nanoporeux sur lequel sera déposé du silicium afin d'obtenir du silicium nanostructuré. Le silicium nanostructuré aura moins tendance à croître durant la lithiation, ce qui évitera la formation de craquelures et la croissance d'une SEI instable.

## 1.2 Métaux nanoporeux

Les métaux nanoporeux (MNP) sont des matériaux métalliques possédant des pores ou des espaces vides interconnectés de taille sub-micrométrique [12]. Ces métaux nanoporeux possèdent des pores dont le diamètre est compris entre 2 et 1000 nm. Selon l'I.U.P.A.C (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), les matériaux poreux peuvent être classés en fonction du diamètre de leurs pores (Tableau 1). Conformément à ce classement, les métaux nanoporeux possèdent des mésopores ou des macropores.

Tableau 1 : Classement des différents types de matériaux poreux en fonction du diamètre de leurs pores [13].

Catégories	Diamètre des pores (d)
Micropores	$d < 2 \text{ nm}$
Mésopores	$2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$
Macropores	$d > 50 \text{ nm}$

Ces métaux nanoporeux démontrent des propriétés intéressantes regroupant ceux des métaux et des matériaux nanoporeux. En raison de leur structure particulière, les métaux nanoporeux sont utilisés dans divers domaines tels que les batteries (ions lithium, métal-air), les piles à combustible, la catalyse chimique ou comme senseur [14-15]. En effet, ces métaux nanoporeux présentent une surface spécifique importante combinée à une réactivité accrue. De plus, le réseau interne de pores permet la diffusion des molécules et améliore la mobilité des électrons au sein du métal. Parmi les métaux nanoporeux, le cuivre présente une conductivité électrique et thermique élevée, ce qui fait de ce métal un candidat de choix pour des applications dans le domaine du stockage de l'énergie, de la catalyse et des senseurs.

La synthèse des métaux nanoporeux est compliquée par la réactivité importante des métaux à l'échelle nanométrique. En effet, ces derniers tendent à minimiser leur énergie de surface.

Il existe plusieurs stratégies de synthèse des métaux nanoporeux. Historiquement, la première stratégie employée est la dissolution sélective appelée *dealloying*. Cette stratégie consiste à dissoudre sélectivement par un processus de corrosion un élément



d'un alliage métallique [16-18]. Les métaux de l'alliage de départ doivent posséder des potentiels standards de réduction ( $E^0$ ) suffisamment différents pour dissoudre uniquement le métal moins noble ( $E^0$  faible). Cette méthode chimique a été utilisée afin de produire le catalyseur de Raney, une poudre de métal nanoporeuse de nickel, à partir d'un alliage de  $\text{NiAl}_3$ .

Cette technique est la plus répandue et la plus couramment employée afin d'obtenir des métaux nanoporeux tels que l'or, le platine, l'argent et le cuivre [18]. Les métaux nanoporeux produits via cette méthode présentent une structure poreuse spongieuse avec des ligaments interconnectés (Figure 4).

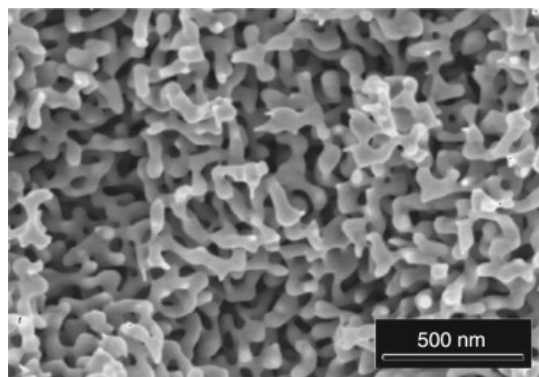


Figure 4 : Image M.E.B. d'or nanoporeux obtenu par dissolution sélective [19].

Il existe deux types de dissolution sélective : par voie chimique ou par voie électrochimique. La dissolution sélective chimique s'effectue dans une solution corrosive. La dissolution par voie électrochimique consiste à appliquer un potentiel de corrosion pour dissoudre le métal le moins noble. La structure obtenue via le *dealloying* dépend fortement des conditions employées : le temps de dissolution, la concentration et la composition du bain de dissolution, la température, ainsi que la structure et la morphologie de l'alliage de départ [18]. La dissolution sélective par voie chimique du zinc, appelé dézincification, sera discutée dans la dernière partie de cette introduction.

Une deuxième méthode de formation de métaux nanoporeux est le *templating*, qui a été introduite au début des années 1950 avec le *hard templating* et ensuite le *soft templating* dans les années 1990 [20]. Ces méthodes de *templating* comprennent plusieurs étapes. Dans un premier temps, un support sacrificiel de porosité désirée est sélectionné. Ensuite,

les pores de ce support sont remplis d'un précurseur métallique (un sel de métal). Le précurseur est réduit par voie chimique ou électrochimique, cette étape est appelée la métallisation. Enfin, le support est retiré afin d'obtenir le métal nanoporeux. Les méthodes de *hard templating* et *soft templating* diffèrent par le type de support utilisé [21].

La méthode de *hard templating* nécessite des supports solides artificiels tels que la silice ou du carbone mésoporeux (Figure 5) [22]. Certains nanotubes ou nanotiges de métaux (platine, or, nickel et cuivre) ont été produits en utilisant de l'oxyde d'aluminium comme support solide [23]. La morphologie et la taille des pores du métal sont des répliques de celles du support poreux. Cependant, cette méthode implique de synthétiser un support solide de porosité désirée pour ensuite le détruire par calcination ou en utilisant une solution acide.

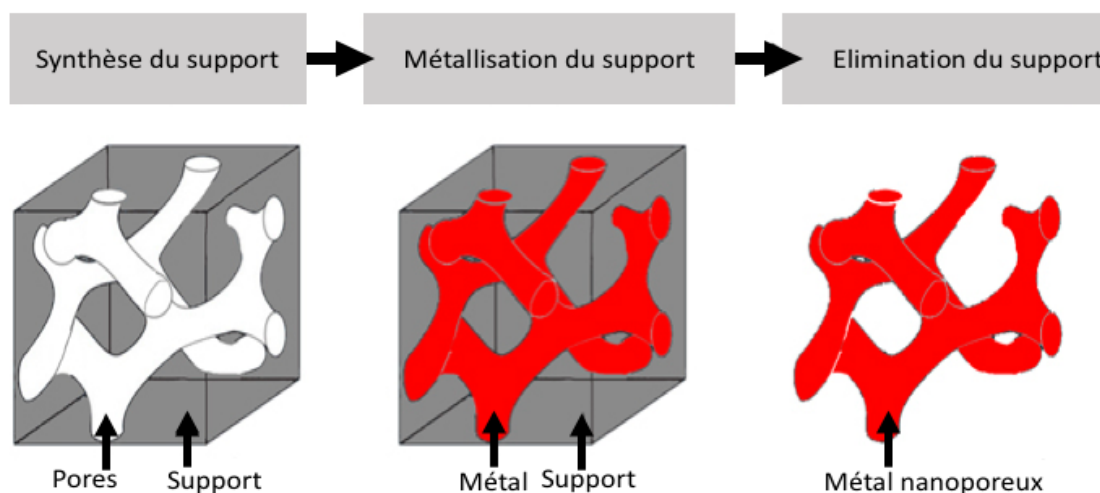


Figure 5 : Représentation des différentes étapes du hard templating [23].

Le *soft templating* ne nécessite pas la synthèse préalable d'un support solide. Le support est constitué de surfactants anioniques, cationiques, neutres qui s'organisent sous forme de micelles et forment un cristal liquide lyotrope<sup>1</sup>. Ce dernier est enlevé par simple lavage ou extraction chimique. Cette organisation des surfactants se produit à une concentration supérieure à la concentration micellaire critique. Différentes structures du cristal liquide

I. Un cristal liquide est un état de la matière qui combine à la fois les propriétés d'un liquide et d'un solide cristallin. Dans le cas d'un cristal liquide lyotrope, les transitions de phases sont induites par un changement de concentration en surfactants.

lyotrope<sup>1</sup> (lamellaire, hexagonale, micelle inverse) sont obtenues en faisant varier la concentration en surfactant. L'utilisation des cristaux liquides lyotropes comme support à la métallisation permet d'obtenir des métaux nanoporeux qui possèdent des morphologies diverses. En outre, la taille des pores du métal nanoporeux peut être modulée en fonction de la longueur de la chaîne carbonée du surfactant ou du polymère utilisé. Une autre technique de *soft templating* se base sur l'utilisation de H<sub>2</sub> comme support mobile (*dynamic templating*) [24-25]. Elle consiste à réaliser l'électrodéposition d'un métal en solution aqueuse tout en produisant *in situ* du H<sub>2</sub>. Les bulles de H<sub>2</sub> proviennent de la réduction des protons à la cathode. Les pores sont situés aux endroits où les bulles de H<sub>2</sub> se sont formées (Figure 6).

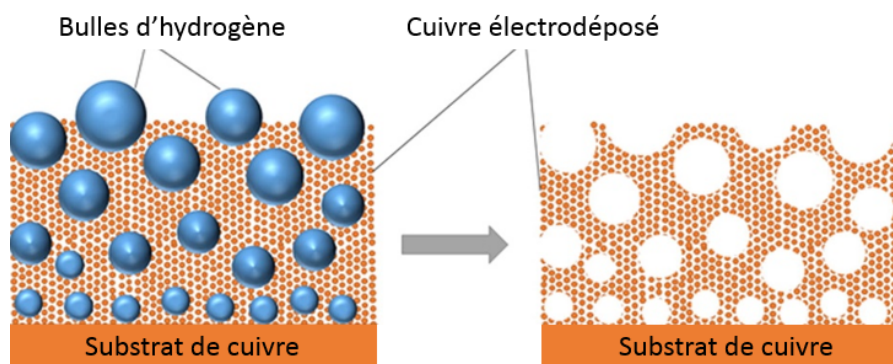


Figure 6 : Formation de cuivre nanoporeux par dynamic templating [24].

L'électrodéposition permet globalement de contrôler l'épaisseur du film métallique via le potentiel de réduction et le courant de réduction appliqué. Néanmoins, la réduction des précurseurs métalliques ne peut pas s'effectuer par électrodéposition, car la majorité des *soft templates* ne sont pas conducteurs de courant. Par conséquent, un des moyens efficaces pour réduire les ions métalliques nécessite l'utilisation d'agents réducteurs tels que du H<sub>2</sub> ou d'un hydrure (NaBH<sub>4</sub>). Cette méthode ne permet pas un contrôle efficace de l'épaisseur du film.

### 1.3 Electrodeposition d'un alliage CuZn

Les alliages CuZn sont couramment employés afin d'augmenter l'adhésion des caoutchoucs sur les aciers, mais également en tant que revêtements protecteurs contre la corrosion et des objectifs décoratifs (fils, cadres de tableau) [25]. Ces alliages CuZn sont caractérisés par différentes phases cristallines en fonction de la composition en zinc (Figure 7). Il existe sept phases dont deux phases cristallines métalliques  $\alpha$  (Cu) de structure FFC et  $\eta$  (Zn) de structure HPC. Les cinq autres phases  $\beta$  (BBC),  $\beta'$  (BCC ordonnée),  $\gamma$  (cubique),  $\delta$  et  $\varepsilon$  (hexagonale) sont associées à des composés intermétalliques<sup>2</sup> [26-28].

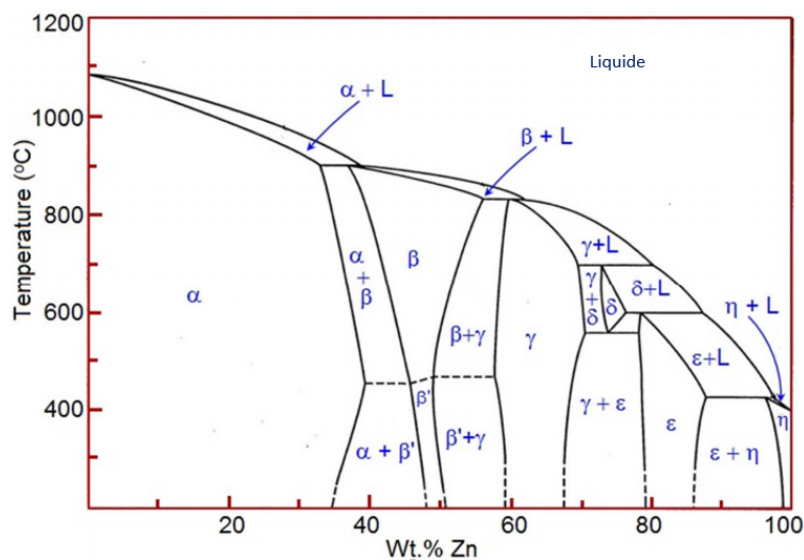


Figure 7 : Diagramme de phase du système CuZn [28].

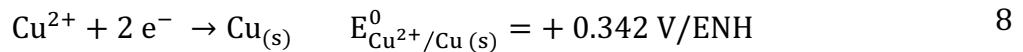
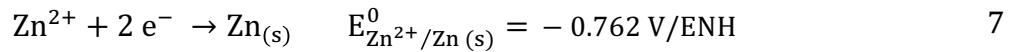
Ces revêtements de CuZn peuvent être formés par électrodeposition, dépôt chimique ou physique en phase vapeur (C.V.D. ou P.V.D.). Les dépôts physique et chimique en phase vapeur de métaux sont des méthodes de dépôt sous vide de films minces à partir de précurseurs de métaux gazeux [28-29]. Les deux techniques (P.V.D. et C.V.D.) diffèrent par le processus de dépôt du film mince sur un support solide. Au cours de

---

2. Un composé intermétallique est un composé formé de deux (ou plus) éléments métalliques, en proportions stœchiométriques définies, ayant une structure cristalline et des propriétés spécifiques.

la P.V.D., les précurseurs gazeux se déposent par condensation à la surface d'un solide. Au cours de la C.V.D. les précurseurs gazeux réagissent avec un amorceur pour former un revêtement à la surface d'un solide. Ces deux techniques sont souvent employées dans l'industrie des semi-conducteurs et nécessitent l'utilisation d'un ultra-haut-vide.

L'électrodéposition présente certains avantages pour former des alliages à la surface de métaux. En effet, cette technique permet la formation d'un revêtement adhérent et résistant avec un contrôle précis de la composition de l'alliage et une mise en place aisée [28]. Cette technique est applicable sur des pièces à géométrie complexe et ne nécessite pas l'utilisation d'un ultra-haut vide (U.H.V.). La co-électrodéposition consiste à réduire simultanément plusieurs ions métalliques différents, présents dans la solution d'électrolyte, en dépôts métallique par application d'un courant constant (déposition galvanostatique) ou d'un potentiel constant (déposition potentiostatique). Cependant, la co-électrodéposition de Cu-Zn pose certains problèmes. En effet, l'importante différence de potentiel d'oxydo-réduction entre ces deux métaux [30] empêche la déposition simultanée des ions métalliques (équations 7 et 8).



Afin de surmonter ce problème, plusieurs agents complexant des ions  $\text{Cu}^{2+}$  ont été utilisées. Ces agents complexent fortement les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et réduisent la concentration de ces derniers en solution. Par conséquent, le potentiel d'équilibre des ions  $\text{Cu}^{2+}$  ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}}^{\text{eq}}$ ) est fortement diminué. Dans l'histoire de l'électrodéposition des alliages de laiton, les premiers agents complexant employés sont les cyanures. Ces derniers ont été utilisés en raison de leur grande capacité à complexer les ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Cependant, les bains d'électrolytes au cyanure sont hautement toxiques et ont été rapidement remplacés par des bains de déposition non toxiques avec d'autres agents complexants, tels que l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), le mannitol, la triéthanolamine (TEA) ou les pyrophosphates (Figure 8) [31]-[35].

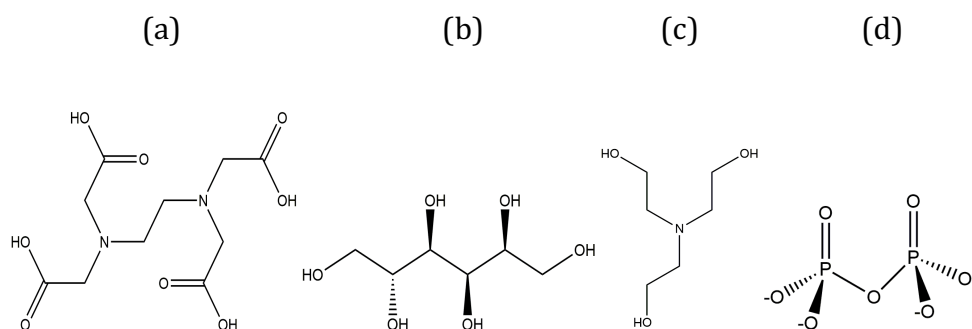
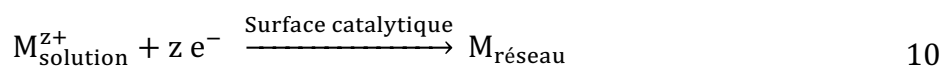
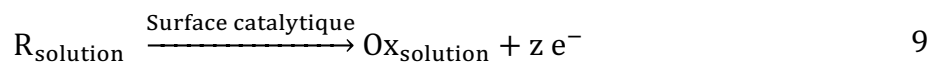


Figure 8 : Structure de l'EDTA (a), mannitol (b), TEA (c), pyrophosphate (d).

Parmi les agents complexants non toxiques, les pyrophosphates sont connus pour fournir des revêtements homogènes et lisses [34-35]. L'utilisation supplémentaire d'acide borique permet d'obtenir des alliages riches en zinc [36]. L'acide borique est également connu pour inhiber la réduction indésirable de protons [36-38].

La déposition *electroless* est une méthode de déposition électrochimique pour laquelle aucune source extérieure de courant n'est requise. Les réactions d'oxydo-réduction mises en jeu sont reprises par les équations (9) et (10).



Les électrons sont fournis à la surface catalytique par la réaction d'oxydation d'un agent réducteur (équation 9). Cette réaction fournit des électrons aux ions métalliques en solution. La surface sur laquelle le revêtement métallique sera déposé ne doit pas être nécessairement conductrice de courant. Ces deux réactions se produisent à la surface du même substrat. Afin que la déposition ait lieu, le potentiel d'équilibre du réducteur ( $E_{\text{réducteur}}^{\text{éq}}$ ) doit être plus négatif que celui du substrat métallique ( $E_{\text{métal}}^{\text{éq}}$ ). Certains travaux ont traité de la déposition *electroless* d'un alliage de Cu-Zn sur du zamak (alliage de Zn, Al, Mg et Cu) ou d'un alliage ternaire de Cu-Zn-Sn sur du laiton [39-40].

## 1.4 Dissolution sélective du zinc : dézincification

La dissolution sélective est un processus de corrosion par lequel un constituant d'un alliage est solubilisé, créant ainsi une structure résiduelle modifiée [41]. La dissolution sélective entraîne la dissolution de l'élément le moins noble ( $E^\circ$  faible). Dans le cas où le zinc est sélectivement dissout, ce processus de corrosion est nommé dézincification.

Plusieurs paramètres influencent la dézincification tels que la composition initiale en métaux, la nature des espèces qui constituent le bain de dissolution, l'effet d'un recuit, la température et la présence d'oxygène.

Deux théories permettent d'expliquer la dézincification. La première théorie stipule que le zinc est préférentiellement dissout et le cuivre reste en tant que résidu. En effet, la différence importante entre les  $E^\circ$  ferait croire que le cuivre ne participe pas dans le processus de dissolution sélective du zinc [42-43]. Cependant, la morphologie et la structure en surface des dépôts dissouts peuvent être fortement altérées [44-45]. Ceci a mené au développement de trois mécanismes principaux qui permettent de justifier les modifications structurales des dépôts dissouts : la diffusion en surface, la diffusion en volume et la percolation.

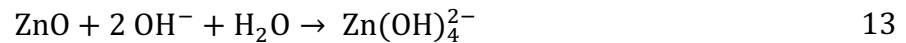
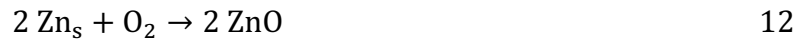
La seconde théorie considère que le cuivre et le zinc se dissolvent simultanément suivi de la re-déposition du cuivre [46]. Cette re-déposition du cuivre entraîne à nouveau l'oxydation du zinc par une réaction de déplacement (équation 11).



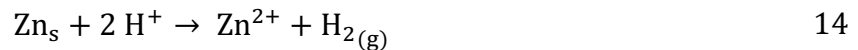
Deux arguments principaux contredisent cette théorie : la différence de  $E^\circ$  entre le cuivre et le zinc, et la faible cinétique de re-déposition du cuivre [42-43].

Plusieurs travaux ont montré l'apparition de craquelures ayant lieu lors de la dissolution d'alliages CuZn ainsi que des alliages de CuAl et CuAg [47-48]. Ces craquelures sont induites par un stress mécanique produit lorsque la dissolution du métal le moins noble s'accompagne d'une variation importante de volume. Actuellement, une stratégie de

dissolution sélective en plusieurs étapes est privilégiée afin d'éviter la formation de ces craquelures [49-50]. La première étape consiste à immerger l'alliage CuZn dans un bain de NaOH afin de dissoudre une faible quantité de zinc en l'oxydant sous forme d'ion zincate ( $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ), soluble en milieu aqueux (équations 12 et 13).



Ensuite, l'excédent de zinc est éliminé en immergeant l'alliage CuZn dans un bain acide, l'HCl est souvent utilisé. En effet, le zinc est oxydé en ions  $\text{Zn}^{2+}$  selon l'équation 14.



En outre, cette deuxième étape de dissolution sélective permet d'éliminer les oxydes de cuivre CuO et Cu<sub>2</sub>O dont la formation est favorisée en milieu basique et une partie du zinc qui serait passée sous forme d'oxydes et/ou d'hydroxydes ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ). Cette stratégie a été employée afin d'obtenir du cuivre nanoporeux à partir d'alliage de CuZn [50].



## 2. Objectifs, choix et stratégies

### 2.1 Objectifs

L'utilisation de silicium supportée sur une nanostructure de cuivre semble être appropriée en tant que matériaux d'anode des batteries aux ions lithium. En effet, le silicium y conservera sa capacité de stockage massique et la surface spécifique sera plus importante. De plus, une structure poreuse favoriserait la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  vers l'anode et permettrait d'éviter la formation d'un solide à l'interface électrode-solution instable entraînant la croissance de dendrite de lithium. Par conséquent, la qualité structurale du matériau de support est dès lors un facteur crucial dans l'amélioration des batteries aux ions lithium.

L'objectif de ce mémoire est d'optimiser les conditions de co-électrodéposition d'un alliage CuZn et de dissolution sélective du zinc afin d'élaborer du cuivre nanoporeux possédant une structure poreuse en éponge.

### 2.2 Choix et stratégies

Parmi les méthodes de synthèse de métaux nanoporeux présentées dans l'introduction, la dissolution sélective possède certains avantages tels que la simplicité de mise en œuvre et l'efficacité d'obtention de métaux nanoporeux avec des pores interconnectés et de surfaces spécifiques importantes à partir d'alliages de métaux [41,50,51]. L'étude comparative de la dissolution sélective en une étape et la dissolution sélective en deux étapes sera effectuée en vue d'obtenir un support de cuivre nanoporeux sans craquelures à partir d'un alliage électrodéposé de CuZn.

L'alliage CuZn sera produit par électrodéposition d'une solution contenant à la fois un sel de zinc et de cuivre en présence de pyrophosphate qui est un agent complexant non toxique du cuivre ( $K_{\text{dCu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2}^{6-} = 10^{12,45}$ ). Cet agent complexant est connu pour fournir des dépôts lisses et homogènes. En outre, l'acide borique sera ajouté afin de limiter la réduction des protons en solution et fournir un dépôt lisse et adhérent [34-35].

### 3. Section expérimentale

#### 3.1 Composition des solutions d'électrodéposition et de dissolution chimique

Différentes solutions de déposition de 100 mL (Tableau 2) sont préparées selon un mode opératoire reporté par Senna et al. en ajoutant en plus de l'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) [34-35] : 0,9 M  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 0,02 M  $\text{CuSO}_4$ , 0,2 M  $\text{ZnSO}_4$  et 0,01 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Le  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  possède une solubilité n'excédant pas les 0,60 g.L<sup>-1</sup> dans l'eau à 20°C. Par conséquent, l'eau doit être chauffée à 60°C avant d'ajouter le pyrophosphate puis ramenée à 20 °C. Le pH des bains de déposition est de 9.30 à 20 °C.

La dissolution sélective se fait par immersion des dépôts CuZn, formés lors de l'électrodéposition, dans des solutions aqueuses d'HCl et de NaOH de différentes concentrations [50-51]. Ces conditions sont énumérées au Tableau 2 et leur impact est évalué par la morphologie, la cristallinité, la composition chimique des dépôts dissouts caractérisées par diverses techniques (M.E.B., D.R.X., X.P.S. et E.D.X.). De l'eau milli-Q est utilisée pour la préparation de toutes les solutions aqueuses.

Tableau 2 : Composition des différents bains de déposition et différentes conditions de dissolution sélective.

Déposition	[ $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ] (M)	[ $\text{H}_3\text{BO}_3$ ] (M)	[ $\text{CuSO}_4$ ] (M)	[ $\text{ZnSO}_4$ ] (M)	Dissolution	HCl 0,25 M	NaOH 0,1M	HCl 3.0M
Bain <sub>0</sub>	0,9	0,01	/	/	Condition 1	6 h	/	/
Bain <sub>Cu</sub>	0,9	0,01	0,02	/	Condition 2	/	17 h	60 s
Bain <sub>Zn</sub>	0,9	0,01	/	0,2	Condition 3	/	17 h	6 h
Bain <sub>CuZn</sub>	0,9	0,01	0,02	0,2				

## 3.2 Préparation des substrats

Les substrats de cuivre (99,99 % ; Advent) sont polis mécaniquement à l'aide de papiers de carbure de silicium (300, 800, 1200  $\mu\text{m}$ ) et de solutions diamantées de granulométries décroissantes (1, 3, 9  $\mu\text{m}$ ). Ces substrats sont ensuite rincés à l'eau distillée et nettoyés par ultrasonication dans l'eau milliQ (15 minutes) et l'éthanol technique (15 minutes).

## 3.3 Techniques électrochimiques

Les études électrochimiques par voltamétrie cyclique et les électrodépositions potentiostatique et galvanostatique sont réalisées en utilisant une cellule électrochimique à trois électrodes. L'électrode de travail (E.T.) est un substrat de cuivre préalablement poli, l'électrode de référence (E.R.) est une électrode au calomel saturé (0,241 V/ENH à 25 °C et 1 atm) et la contre-électrode (C.E.) est une feuille de platine.

Les réactions de réduction et d'oxydation du substrat de cuivre ainsi que des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et des ions  $\text{Zn}^{2+}$  présents dans divers électrolytes (bain  $\text{O}$ , bain  $\text{Cu}$ , bain  $\text{Zn}$ , bain  $\text{CuZn}$ ) sont évaluées par voltamétrie cyclique. La vitesse de balayage est de 20  $\text{mV.s}^{-1}$ . Les bornes cathodiques et anodiques sont fixées à -2,00 V/ECS et + 1,00 V/ECS respectivement.

Les électrodépositions potentiostatique ou galvanostatique des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et des ions  $\text{Zn}^{2+}$  contenus dans différentes solutions (bain  $\text{Cu}$ , bain  $\text{Zn}$ , bain  $\text{CuZn}$ ) sont réalisées durant 30 minutes, sous agitation constante et à 20 °C. Les dépôts obtenus sont ensuite rincés à l'eau distillée et nettoyés par ultrasonication dans l'eau milliQ (15 minutes) et l'éthanol technique (15 minutes). Les analyses des dépôts obtenus ont été effectuées en duplicata technique (analyse de deux dépôts formés dans des conditions identiques) et en triplicata technique (trois points d'analyse par dépôt).

### **3.4 Techniques de caractérisation**

#### **3.4.1 Diffraction des rayons X (D.R.X.)**

La diffraction des rayons X est utilisée dans le but de vérifier si l'alliage CuZn est formé après électrodéposition et de vérifier la formation des oxydes de cuivre et/ou de zinc. Les mesures sont réalisées dans une gamme d'angle  $2\theta$  allant de  $30^\circ$  à  $90^\circ$ . La radiation monochromatique utilisée est le rayonnement  $K\alpha$  ( $\lambda=1,54179 \text{ \AA}$ ) émis par une cathode de cuivre. Ce faisceau de rayon X est produit en appliquant une différence de potentiel de 45 KeV et un courant de 40 mA.

#### **3.4.2 Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)**

Les analyses morphologiques des dépôts (avant et après dissolution sélective) sont réalisées à l'aide du microscope électronique à balayage JOEL 7500 F et JOEL 6010 LV. Les analyses dispersives en énergies (E.D.X.) sont effectuées via le détecteur à rayons X couplé au microscope JOEL 7500 F. Elles permettent de quantifier la composition en éléments principaux (cuivre et zinc) mais aussi en carbone, bore, phosphore, oxygène et potassium présents dans les dépôts. La profondeur d'analyse est comprise entre 2-5  $\mu\text{m}$ .

#### **3.4.3 Spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X (X.P.S.)**

La spectroscopie des photoélectrons induits par les rayons X permet de déterminer la composition chimique de la surface des dépôts. La source de rayonnement monochromatique utilisée est l'aluminium  $K\alpha$  (1486,6 eV). Un spectre général ainsi que des spectres à haute résolution des régions des niveaux de cœur de Cu2p, Zn2p, O1s, P2p, K2p, C1s, B1s sont enregistrés. Tous les spectres sont calibrés sur base de l'énergie de la raie du C1s fixée à 285,0 eV. La profondeur d'analyse est comprise entre 10-100  $\text{\AA}$ . Le décapage ionique est réalisé à l'aide d'ions Argon avec une énergie de 500 eV.

## 4. Résultats

### 4.1 Etude de la réduction par voltamétrie cyclique des ions $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Zn}^{2+}$ à partir de bains contenant du pyrophosphate

Cette étude électrochimique par voltamétrie cyclique d'un substrat de cuivre (E.T.) plongé dans différentes solutions aqueuses ( $\text{bain}_0$ ,  $\text{bain}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{bain}_{\text{Zn}}$ ) permet de déterminer les réactions de réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  ainsi que les réactions de l'électrolyte support ( $\text{bain}_0$ ) et les réactions d'oxydation et de réduction impliquant le substrat de cuivre. Les analyses par voltamétrie cyclique ont été réalisées en fixant la vitesse de balayage à  $20 \text{ mV.s}^{-1}$ . Les limites anodiques et cathodiques sont fixées à  $+1,00$  et  $-2,00$  V/ECS. L'expérience de voltamétrie cyclique débute au potentiel d'équilibre du système qui est déterminé au préalable par une expérience de potentiel à circuit ouvert (OCP) de cinq minutes.

#### 4.1.1 Substrat de cuivre dans le $\text{bain}_0$

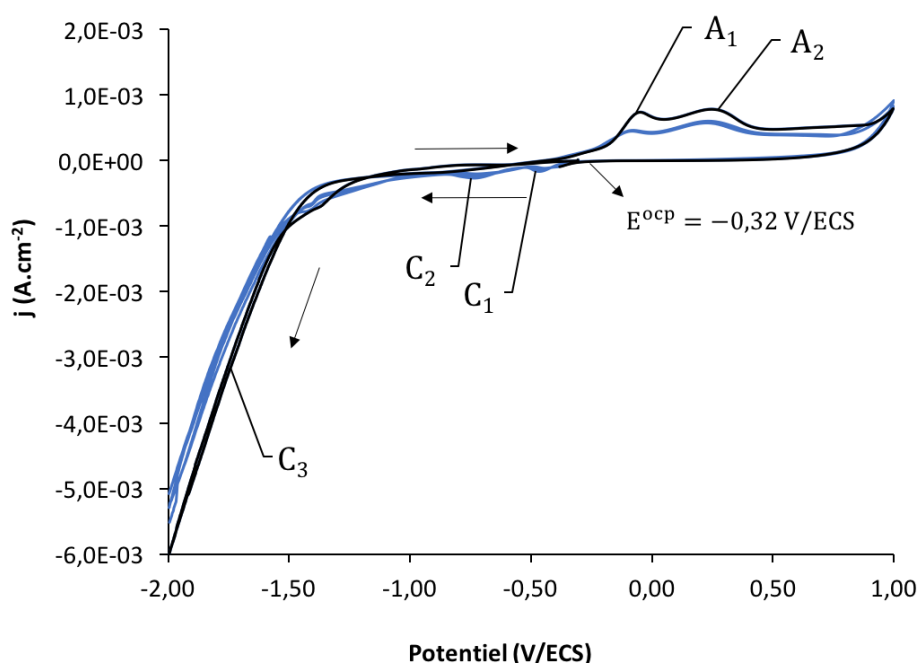


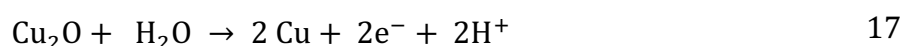
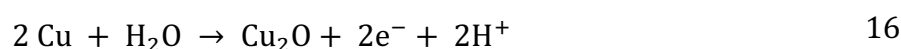
Figure 9 : Cylclovoltammogrammes du substrat de cuivre (E.T.) plongé dans l'électrolyte support ( $\text{bain}_0$ ),  $E_a = +1,00 \text{ V/ECS}$  et  $E_c = -2,00 \text{ V/ECS}$ .  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $E_{\text{ocp}} = -0,32 \text{ V/ECS}$ . Le premier cycle de balayage est présenté en noir.

Les cyclvoltammogrammes d'une solution aqueuse qui contient l'électrolyte support et le substrat de cuivre (bain<sub>0</sub>) sont représentés à la Figure 9. Ces cyclovoltammogrammes mettent en évidence les réactions de réduction de l'électrolyte support et les réactions d'oxydations du substrat de cuivre.

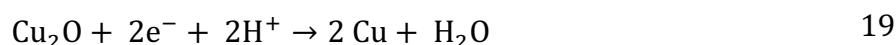
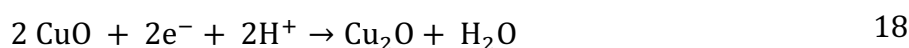
Lors du premier balayage cathodique, un pic de réduction (C<sub>3</sub>) est observé à un potentiel de -1,50 V/ECS. Ce pic de réduction est associé à la réaction de réduction des protons en dihydrogène (équation 15).



Lors du balayage retour, deux vagues d'oxydations (A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub>), centrées aux alentours de 0,00 V/ECS et + 0,30 V/ECS, sont observées. Ces vagues d'oxydations proviennent de la dissolution en deux étapes du substrat de cuivre (équations 16 et 17), aussi observée par De Almeida et al. [31].



Au cours du deuxième cycle de balayage, deux vagues de réduction (C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub>), centrées aux alentours de -0,30 V/ECS et -0,50 V/ECS, apparaissent. Ces vagues de réduction correspondent aux réactions de réduction des oxydes de cuivre (équations 18 et 19) formés lors du précédent balayage anodique [52-53].



Les pics associés aux réactions de réduction du solvant (équation 15) ainsi que les pics associés aux réactions impliquant le substrat de cuivre (équations 16-17-18-19) sont observés dans les cyclovoltammogrammes de chaque électrolyte analysé (bain<sub>0</sub>, bain<sub>cu</sub>, bain<sub>zn</sub>). En effet, l'électrolyte support, le pH et le substrat de cuivre employés sont identiques.

#### 4.1.2 Substrat de cuivre dans le bain<sub>Cu</sub>

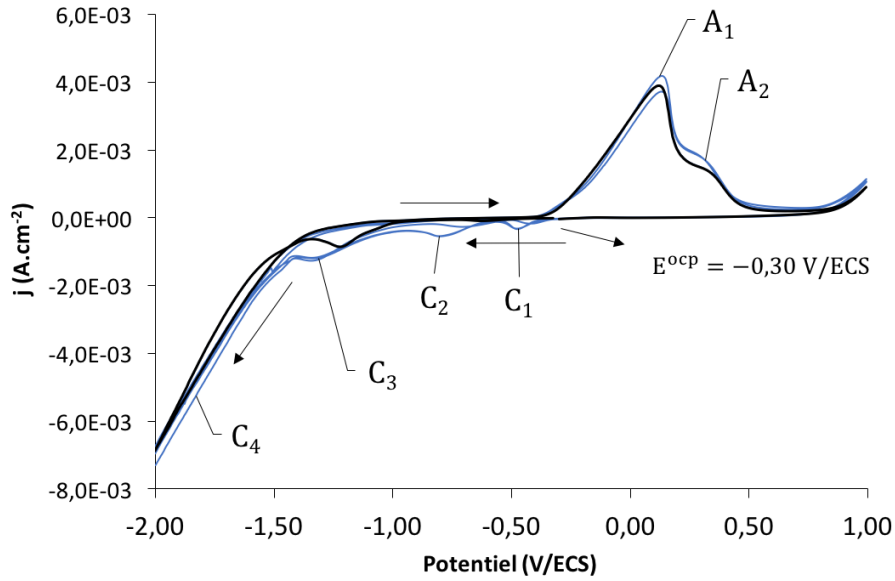


Figure 10 : Cylclovotammogrammes du substrat de cuivre (E.T.) plongé dans l'électrolyte contenant des ions  $\text{Cu}^{2+}$  (bain<sub>Cu</sub>),  $E_a = +1,00 \text{ V/ECS}$  et  $E_c = -2,00 \text{ V/ECS}$ .  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $E_{\text{ocp}} = -0,32 \text{ V/ECS}$ . Le premier cycle de balayage est présenté en noir.

Les cylclovotammogrammes d'un substrat de cuivre (E.T.) dans une solution aqueuse qui contient l'électrolyte support et des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont présentés à la Figure 10. Ces cylclovotammogrammes indiquent que la réduction du complexe  $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$  se produit à une valeur de potentiel proche de  $-1,35 \text{ V/ECS}$  (équation 20) [55].

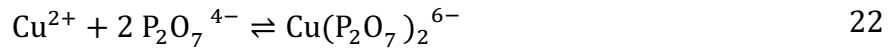


La valeur expérimentale du potentiel de réduction  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\text{red,exp}}$  obtenue par analyse des cylclovotammogrammes (Figure 10) est nettement inférieure à la valeur du potentiel d'équilibre ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\text{eq}}$ ) calculée à partir de l'équation de Nernst (équation 21).

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = 0,341 + 0,03 \ln 0,02 = 0,23 \text{ V/ENH} = -0,015 \text{ V/ECS} \quad 21$$

En effet, la différence importante entre les valeurs du  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^{\text{red,exp}}$  et du  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^{\text{eq}}$  est expliquée par deux phénomènes : la complexation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par les ions  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  et l'accroissement de la surtension à l'électrode de travail.

Dans un premier temps, la complexation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par le  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  entraîne une diminution de la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  libres en solution. La réaction de formation du complexe  $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$  ainsi que l'expression de la constante de dissociation de ce complexe ( $K_{\text{dCu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}}$ ) sont explicitées aux équations 22 et 23 [55].



$$K_{\text{dCu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}} = \frac{[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]^2} = 10^{12,45} \text{ M}^{-2} \quad 23$$

Il est possible de calculer un potentiel d'équilibre en présence de pyrophosphate ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^{\text{eq,pyr}}$ ) à partir de l'équation de Nernst et de la constante de dissociation ( $K_{\text{dCu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}}$ ) (équation 24). Ce  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^{\text{eq,pyr}}$  est calculé en considérant que la concentration de  $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$  libre en solution est constante, car la concentration en agent complexant utilisé est en large excès par rapport à la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  présents dans l'électrolyte (bain<sub>Cu</sub>).

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^{\text{eq,pyr}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}]}{K_{\text{dCu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}} [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]^2} = 0,341 + 0,03 \log \frac{0,019}{0,9^2 \cdot 10^{12,45}} = -0,32 \text{ V/ECS} \quad 24$$

où, le  $K_{\text{dCu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}}$  correspond à la constante de stabilité du complexe  $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ . La concentration en  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  libre est de l'ordre de 0,9 M.

Cependant, le pouvoir complexant du pyrophosphate ne permet pas d'expliquer entièrement la diminution du  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^{\text{red,exp}}$  à des valeurs si cathodiques. En effet, il existe



une surtension importante à l'électrode de travail qui retarde la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Cette surtension élevée est provoquée par l'adsorption de pyrophosphate à la surface de l'électrode de travail, ce phénomène a été observé par Konno et al. [56], lors de la déposition de cuivre dans un milieu riche en pyrophosphate.

Une boucle de type *hysteresis* est observée sur le cyclovoltammogramme (Figure 10). En effet, la densité de courant cathodique est plus importante lors du balayage retour qu'au balayage aller. Cet *hysteresis* signifie qu'il faut appliquer une surtension supplémentaire afin d'induire la nucléation et la croissance du métal déposé. Ce phénomène a été aussi observé par Despic et al. [57], lors de l'étude de la déposition et de la dissolution du laiton dans une solution contenant à la fois du pyrophosphate et de l'oxalate.

#### 4.1.3 Substrat de cuivre dans le bain<sub>Zn</sub>

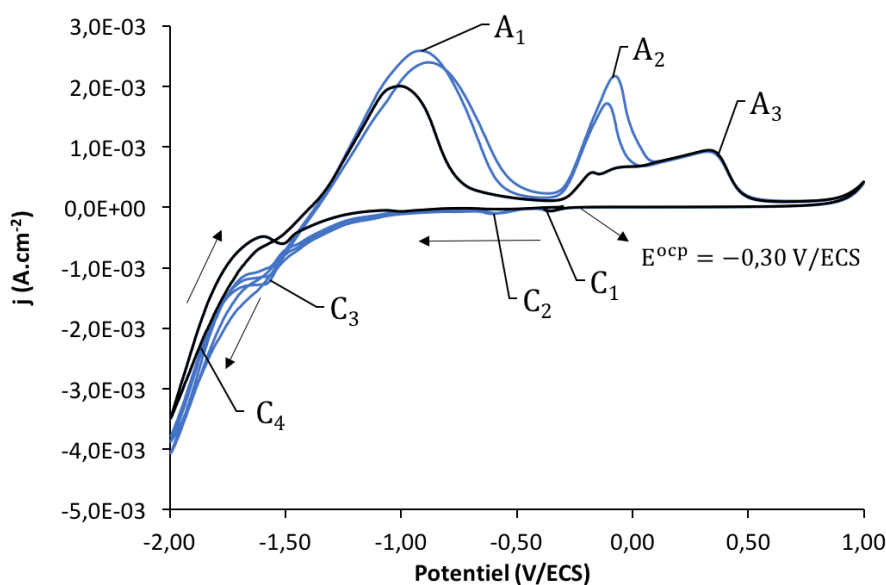
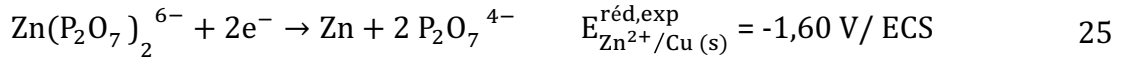


Figure 11 : Cyclovoltammogrammes du substrat de cuivre (E.T.) plongé dans l'électrolyte contenant des ions  $\text{Zn}^{2+}$  (bain<sub>Zn</sub>),  $E_a = +1,00 \text{ V/ECS}$  et  $E_c = -2,00 \text{ V/ECS}$ .  $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$  et  $E_{ocp} = -0,30 \text{ V/ECS}$ . Le premier cycle de balayage est présenté en noir.

Les cyclovoltammogrammes d'un substrat de cuivre (E.T.) dans une solution aqueuse qui contient l'électrolyte support et des ions  $\text{Zn}^{2+}$  sont présentés à la (Figure 11). Ces cyclovoltammogrammes indiquent que la réduction du complexe  $\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$  se produit à une valeur de potentiel proche de  $-1,60 \text{ V/ECS}$  [55] (équation 25).

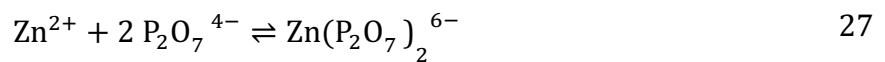


La valeur expérimentale du potentiel de réduction  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Cu (s)}}^{\text{réd,exp}}$  obtenue par analyse des cyclovoltammogrammes (Figure 11) est nettement inférieure au potentiel d'équilibre ( $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^{\text{éq}}$ ) calculée à partir de l'équation de Nernst (équation 26).

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}}^{\text{éq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = -0,762 + 0,03 \ln 0,2 = -0,81 \text{ V/ENH} = -1,05 \text{ V/ECS} \quad 26$$

En effet, la différence importante entre les valeurs du  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn (s)}}^{\text{réd,exp}}$  et du  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}}^{\text{éq}}$  est également expliquée par deux phénomènes : la complexation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  par les ions  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  et l'accroissement de la surtension à l'électrode de travail.

La complexation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  par le  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  entraîne une diminution de la concentration des ions  $\text{Cu}^{2+}$  libres en solution. La réaction de formation du complexe  $\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$  ainsi que l'expression de la constante de dissociation de ce complexe ( $K_{\text{dZn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}}$ ) sont explicitées aux équations 27 et 28 [55].



$$K_{\text{dZn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}} = \frac{[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]^2} = 10^{11,0} \text{ M}^{-2} \quad 28$$

Il est possible de calculer un potentiel d'équilibre en présence de pyrophosphate ( $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}}^{\text{éq,pyr}}$ ) de la même façon qu'il a été effectuée lors de l'analyse des cyclovoltammogrammes du substrat de Cu dans le bain<sub>Cu</sub> (équation 29).

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}}^{\text{éq,pyr}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}]}{K_{\text{dZn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}} [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]^2} = -0,762 + 0,03 \log \frac{0,019}{0,9^2 \cdot 10^{11}} = -1,35 \text{ V/ECS} \quad 29$$

La valeur du  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}}^{\text{eq,pyr}}$  est nettement inférieure à la valeur du  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}}^{\text{eq}}$  mais cela ne justifie pas la diminution du  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu(s)}}^{\text{red,exp}}$  à des valeurs autant négatives. En effet, il existe une surtension à l'électrode de travail qui retarde la réduction des ions  $\text{Zn}^{2+}$ . Par conséquent, la valeur du potentiel de réduction expérimental ( $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}}^{\text{red,exp}}$ ) déterminée par cyclovoltamétrie (Figure 11) est inférieure à la valeur du potentiel d'équilibre calculée en présence de pyrophosphate ( $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn(s)}}^{\text{eq,pyr}}$ ).

Lors du balayage retour, un pic d'oxydation, centré à -0,90 V/ECS, est observé. Ce pic d'oxydation correspond à l'oxydation du zinc déposé (équation 30) [58-59].



La réduction des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  en solution se produit à des potentiels proches de -1,35 V/ECS et -1,60 V/ECS, respectivement. Ce faible écart de potentiels de réduction démontre l'utilité du pyrophosphate en tant qu'agent complexant. Par conséquent, la co-électrodéposition du cuivre et du zinc en présence de pyrophosphate sera possible afin de former un alliage CuZn.

## 4.2 Dépôt potentiostatique et galvanostatique

### 4.2.1 Analyse par chronoampérométrie de la réduction des ions $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Zn}^{2+}$ dans différentes solutions ( $\text{bain}_{\text{Cu}}$ , $\text{bain}_{\text{Zn}}$ et $\text{bain}_{\text{Cu-Zn}}$ )

L'électrodéposition potentiostatique de revêtements CuZn sur un substrat de cuivre est réalisé par chronoampérométrie d'un substrat de cuivre (E.T.) immergé dans une solution contenant l'électrolyte support et les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{bain}_{\text{Cu-Zn}}$ ).

Des chronoampérométries à un potentiel constant de -1,50 V/ECS de diverses solutions aqueuses ( $\text{bain}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{bain}_{\text{Zn}}$  et  $\text{bain}_{\text{Cu-Zn}}$ ) contenant à la fois l'électrolyte support, des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et des ions  $\text{Zn}^{2+}$  sont réalisées. Cette étude chronoampérométrique a pour objectif de déterminer la cinétique de réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et des ions  $\text{Zn}^{2+}$  présents dans différentes solutions ( $\text{bain}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{bain}_{\text{Zn}}$ ,  $\text{bain}_{\text{Cu-Zn}}$ ).

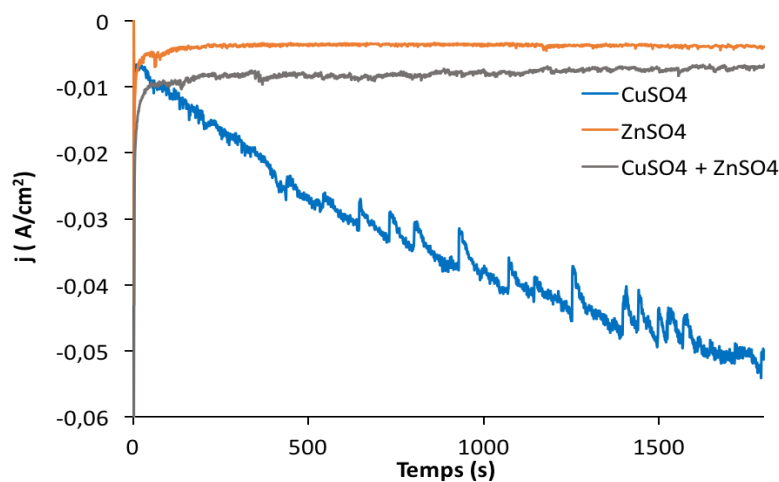


Figure 12 : Electrodéposition à potentiel constant de -1,50 V/ECS durant 1800 s des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et des ions  $\text{Zn}^{2+}$  contenus dans les solutions de déposition suivantes :  $\text{bain}_{\text{Cu-Zn}}$ ,  $\text{bain}_{\text{Cu}}$  et  $\text{bain}_{\text{Zn}}$ .

La faible densité courant cathodique observée sur la courbe chronoampérométrique d'une solution contenant l'électrolyte support et les ions  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{bain}_{\text{Zn}}$ ) indique qu'une très faible quantité d'ion est réduite. En effet, les analyses des cyclovoltamogrammes du substrat de cuivre dans le  $\text{bain}_{\text{Zn}}$  (Figure 11) démontrent que la réduction de l'espèce  $\text{Zn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$  se déroule à une valeur de potentiel proche de -1,60 V/ECS.

La faible densité de courant cathodique mesuré sur la courbe chronoampérométrique d'une solution contenant l'électrolyte support et des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et des ions  $\text{Cu}^{2+}$  (bain<sub>Cu-Zn</sub>) est probablement causée par la formation de  $\text{Zn(OH)}_2$  à la surface de l'électrode qui inhibe la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution. En effet, le pH mesuré du bain<sub>Cu-Zn</sub> est de 9,30 à 20 ° C et les ions  $\text{Zn}^{2+}$  non complexés se trouvent sous la forme de  $\text{Zn(OH)}_2$ , selon le diagramme de Pourbaix (Figure 13) [60]. Cette espèce sera réduite lors de l'application d'un potentiel cathodique ou d'un courant cathodique constant. Ce phénomène a été également observé dans la littérature avec d'autres agents complexant [61].

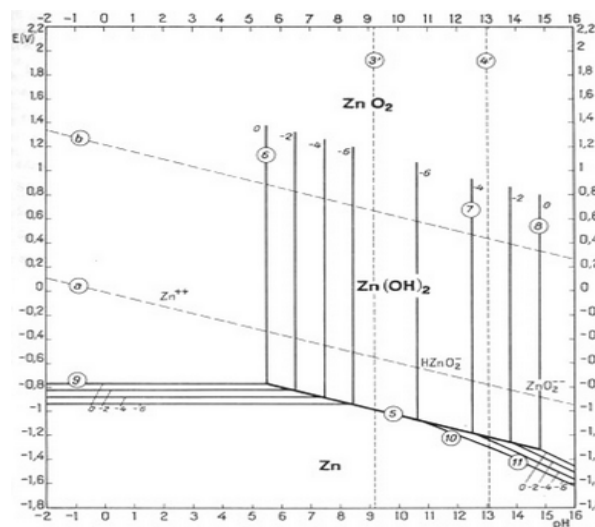


Figure 13 : Diagramme de Pourbaix du zinc à 25 ° C [60].

L'électrodéposition des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  contenus dans le bain<sub>Cu-Zn</sub> est effectuée à trois potentiels constants : -1,50, -1,60 et -1,70 V/ECS (Figure 15 et Figure 16). Les valeurs de potentiels de déposition ont été choisies sur base des pics de réduction observés lors de l'étude cyclovoltamétrique (Figure 10 et Figure 11).

Durant les premiers instants de la déposition et quelque soit le potentiel (Figure 14), les densités de courants mesurées atteignent des valeurs cathodiques importantes ( $-15 \text{ mA.cm}^{-2}$ ,  $-20 \text{ mA.cm}^{-2}$  et  $-30 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) car les ions métalliques contenus dans la double couche électrochimique sont réduits. Ensuite, ces densités de courant diminuent, et se stabilisent lorsque l'équilibre entre la vitesse de réduction et la vitesse de diffusion des espèces électro-actives, au sein de la double couche électrochimique, est atteint.

L'évolution de la densité de courant durant la déposition est représentée à la Figure 15. Un accroissement de la densité de courant cathodique au cours du temps est observé pour tous les potentiels. Cette augmentation de la densité de courant est certainement liée à l'augmentation de la surface spécifique des dépôts durant la déposition. Les courbes chronoampérométriques à -1,60 V/ECS et -1,70 V/ECS atteignent des valeurs cathodiques importantes ( $-20 \text{ mA.cm}^{-2}$  et  $-25 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) après 1800 s. En effet, à ces potentiels cathodiques, la réduction des protons a également lieu et provoque une augmentation de la densité de courant cathodique mesurée.

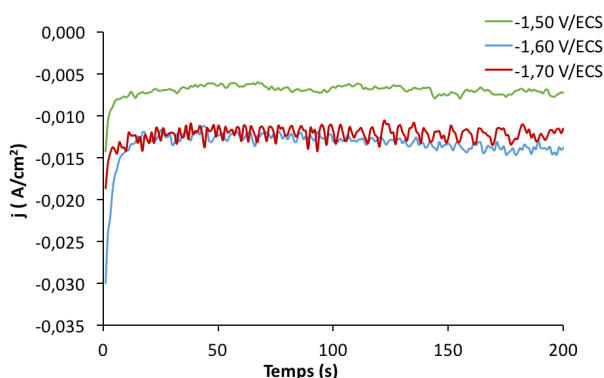


Figure 14 : Agrandissement sur les 200 premières secondes des courbes chronoampérométrique du bain<sub>Cu-Zn</sub> à trois potentiels différents (-1,50 à -1,70 V/ECS).

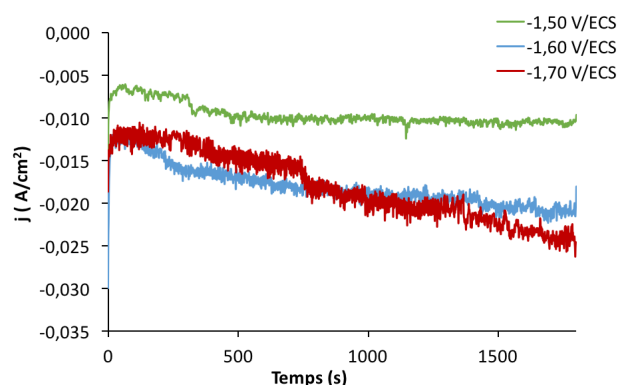


Figure 15 : Courbes chronoampérométrique du bain<sub>Cu-Zn</sub> à trois potentiels différents (-1,50 à -1,70 V/ECS) durant 1800 s.

#### 4.2.2 Analyse par chronopotentiométrie de la réduction des ions $\text{Cu}^{2+}$ et $\text{Zn}^{2+}$ dans le bain<sub>Cu-Zn</sub>

L'électrodéposition galvanostatique de revêtements CuZn sur un substrat de cuivre est réalisé par chronopotentiométrie d'un substrat de cuivre (E.T.) immergé dans une solution contenant l'électrolyte support et les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  (bain<sub>Cu-Zn</sub>).

Les Figure 16 et Figure 17 présentent les courbes chronopotentiométriques obtenues par application de courants cathodiques constants (-10,0 mA ; -12,5 mA et -15,0 mA) au substrat de cuivre (E.T.) immergé dans le bain Cu-Zn.

Dans les premières secondes, une chute rapide du potentiel est observée. Cela peut être interprété comme étant une conséquence de la réduction des espèces électro-actives à l'interface électrode-solution. Cette réduction entraîne une diminution de la concentration des espèces électro-actives et dès lors une diminution du potentiel mesurée.

Un plateau de potentiel est ensuite atteint lorsque la diffusion des espèces électro-actives permet de maintenir constante la concentration de ces espèces à la surface de l'électrode.

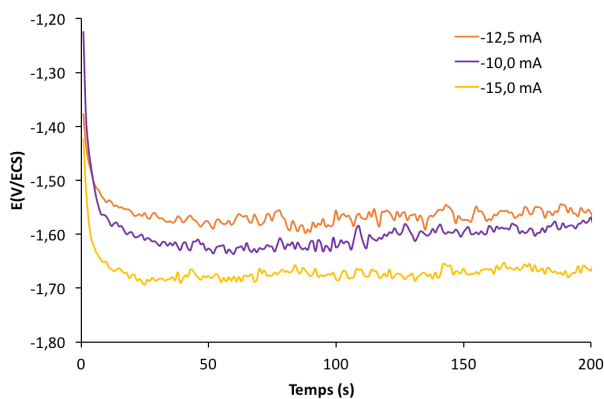


Figure 16 : Agrandissement sur les 200 premières secondes des courbes chronopotentiométriques du bain<sub>Cu-Zn</sub> à trois courants différents (-10 mA à -15 mA).

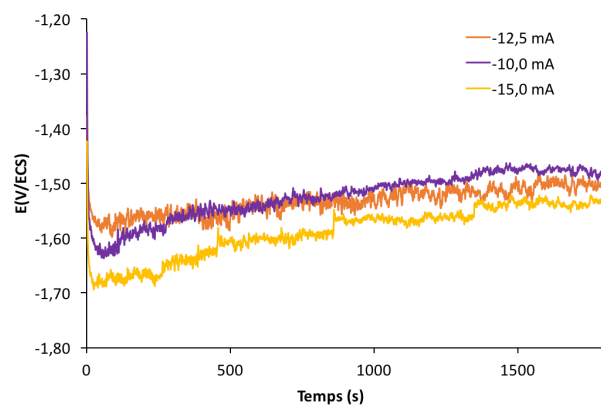


Figure 17 : Courbes chronopotentiométriques du bain<sub>Cu-Zn</sub> à trois courants différents (-10 mA à -15 mA) durant 1800 s.

Dans la suite de ce travail, six conditions d'électrodéposition seront utilisées :

- Soit par chronoampérométrie en imposant trois potentiels cathodiques différents : -1,50 V/ECS ; -1,60 V/ECS et -1,70 V/ECS.
- 
- Soit par chronopotentiométrie en imposant trois courants cathodiques différents : -10,0 mA ; -12,5 mA et -15,0 mA.

### 4.2.3 Analyse morphologique et structurale des dépôts formés

#### Microscopie électronique à balayage :

Les Figure 18 et Figure 19 comparent les images M.E.B. des dépôts produits par déposition potentiostatique à différents potentiels et par déposition galvanostatique à différents courants.

De manière générale, les dépôts formés présentent des morphologies très différentes, que ce soit en termes de taille des grains ou de structure.

Les dépôts formés par déposition potentiostatique à des potentiels de -1,60 V/ECS et -1,70 V/ECS présentent un aspect plus rugueux. Cette augmentation de rugosité et donc de surface de l'électrode permet de comprendre l'allure des courbes chronoampérométriques relevées dans ces conditions de déposition (Figure 15). En effet, l'augmentation de la surface accessible aux espèces électroactives en cours de déposition s'accompagnera d'une augmentation du courant cathodique enregistré (en valeur absolue).

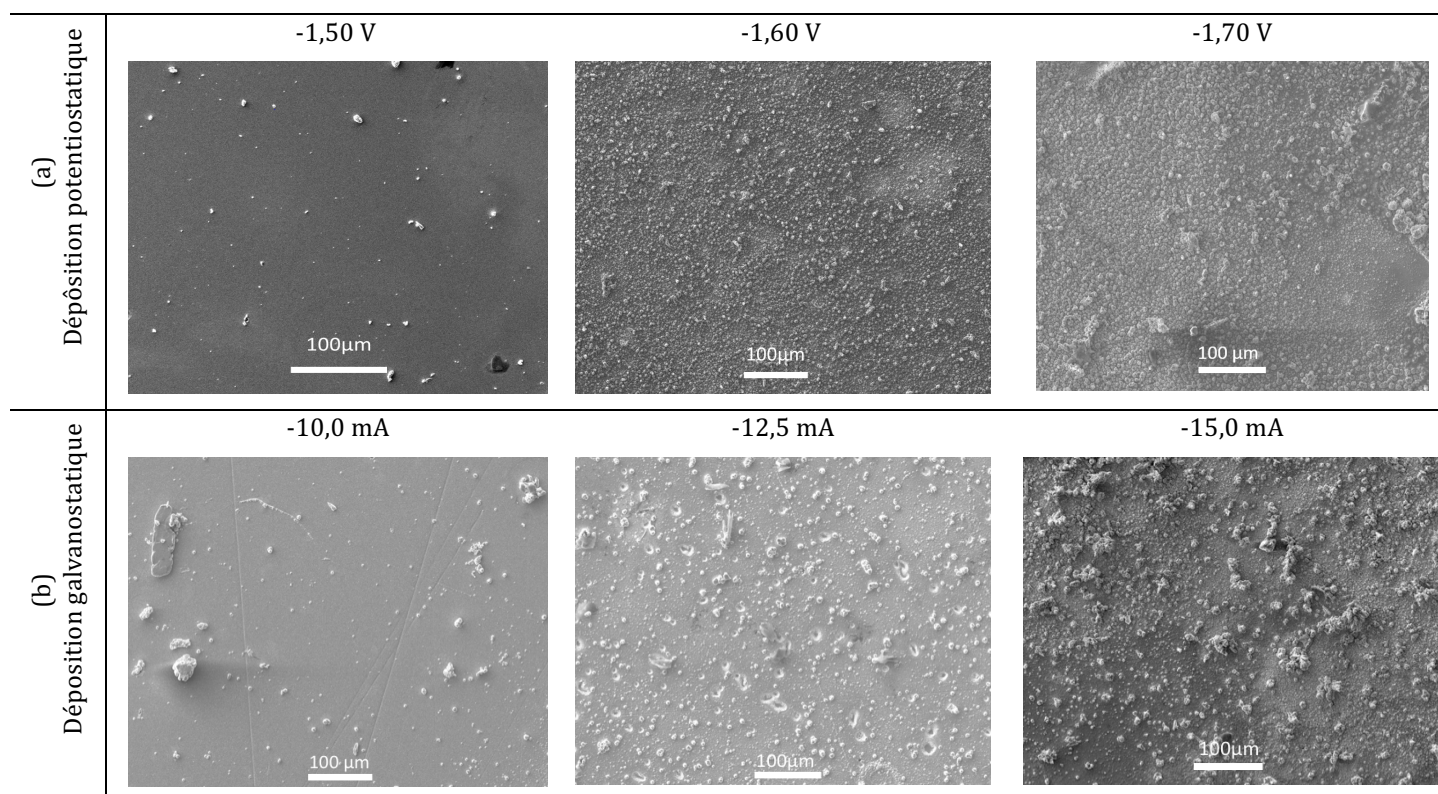


Figure 18 : Structure caractéristique des dépôts CuZn produits à trois potentiels différents (a) et à trois courants différents (b).



Les dépôts formés par déposition chronoampérométrique à des potentiels de -1,50 V et -1,60 V ainsi que par déposition chronopotentiométrique à des courants de -10,0 mA et -12,5 mA montrent des grains de structure en chou-fleur (Figure 19). Ces grains sont documentés dans la littérature comme étant typiques de l'alliage CuZn [34-35].

Pour des dépôts chronoampérométriques à -1,70 V/ECS ou chronopotentiométriques à -15,0 mA, les structures en chou-fleur sont davantage prononcées (Figure 19), ce qui est relié dans la littérature à des compositions chimiques plus riches en zinc [54].

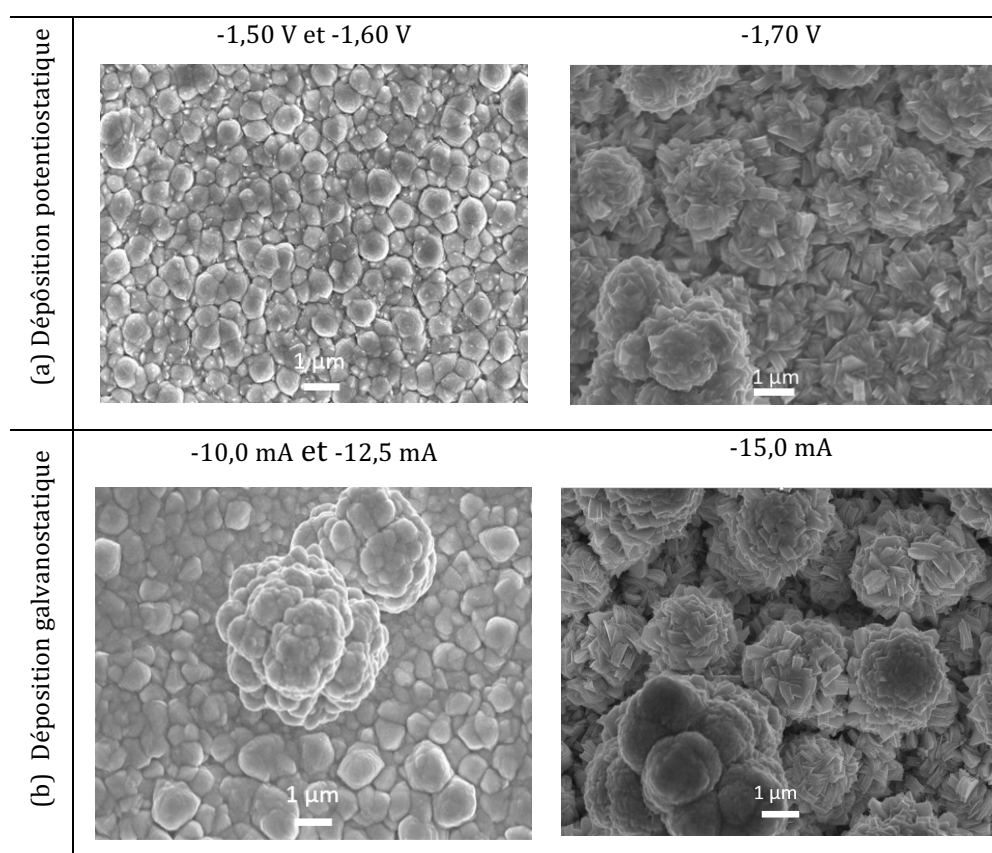


Figure 19 : Agrandissements des structures caractéristiques des dépôts CuZn produits à trois potentiels différents (a) et à trois courants différents (b).

### Diffractions des rayons X :

Les diffractogrammes des revêtements obtenus par déposition potentiostatique sont repris à la Figure 20. Par soucis de comparaison, les diffractogrammes des dépôts formés -1,50 V/ECS, -1,60 V/ECS et -1,70 V/ECS ont été superposés.

La présence de cuivre est observée sur les diffractogrammes de chaque dépôt produit. Le signal du cuivre détecté peut provenir à la fois du cuivre métallique déposé et du substrat de cuivre sous-jacent qui est utilisé pour la déposition d'un revêtement CuZn.

La présence de la phase  $\gamma$ -CuZn, de composition chimique  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$  est observée sur les diffractogrammes de chaque dépôt formé potentiostatiquement. Ces pics prouvent qu'un alliage CuZn est bien formé. De plus, une nouvelle phase  $\varepsilon$ -CuZn, de composition chimique  $\text{CuZn}_5$ , apparaît sur les diffractogrammes des dépôts formés à -1,60 et -1,70 V/ECS. Les dépôts produits dans ces conditions sont alors caractérisés par un mélange de phase  $\gamma$ -CuZn et  $\varepsilon$ -CuZn. L'apparition d'une nouvelle phase  $\varepsilon$ -CuZn, plus riche en zinc, est probablement due à une vitesse de déposition des espèces électro-actives plus importante qui favorise la formation d'une phase plus riche en zinc [62].

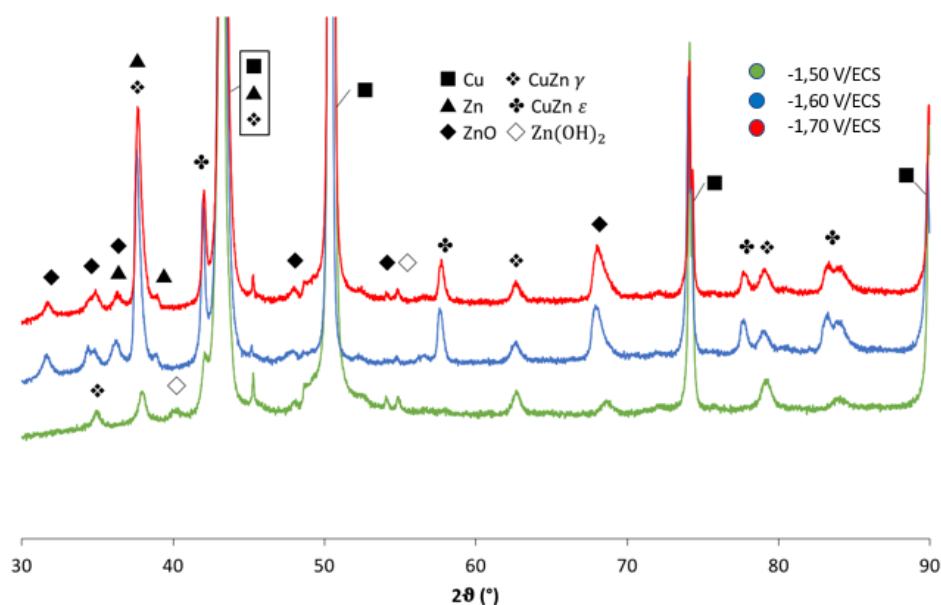


Figure 20 : Diffractogrammes des dépôts obtenus à trois potentiels différents : -1,50 V/ECS (vert), -1,60 V/ECS (bleu) et -1,70 V/ECS (rouge). Les pics ont été assignés sur base des diffractogrammes du Zn (COD : 9008522), ZnO (COD : 1537875),  $\text{Zn(OH)}_2$  (COD : 1527883), Cu (COD : 4105040),  $\gamma$ -CuZn (COD : 1100057) et  $\varepsilon$ -CuZn (COD : 1524894).

Les pics du ZnO ainsi que du  $\text{Zn(OH)}_2$  sont observés pour les dépôts formés à -1,60 V/ECS et -1,70 V/ECS. Ce  $\text{Zn(OH)}_2$  se forme suite à l'augmentation de pH provenant de la réduction des protons. Cet hydroxyde peut se former à la surface des substrats, comme il a été mentionné lors de la discussion des chronoampérométrie (Figure 12). Cependant,

les pics de réduction du  $\text{Zn(OH)}_2$  sont davantage marqués pour le dépôt produit à -1,50 V/ECS.

Le ZnO, lorsqu'il est observé, semble être relié à la présence des pics du zinc métallique, comme observé sur les diffractogrammes des dépôts formés à -1,60 et -1,70 V/ECS. Deux hypothèses permettraient d'expliquer ces observations. Soit, il est possible qu'à des potentiels cathodiques importants, la réduction du zinc sous forme métallique soit favorisée et qu'ensuite ce dernier s'oxyde en ZnO au contact de l'air. Soit, nous observons l'inclusion de ZnO lors de l'électrodéposition de l'alliage CuZn. Cette deuxième hypothèse a été énoncée par Vagramyan et al. [63] et ensuite confirmée par X.P.S. et la spectroscopie des électrons Auger par Fujiwara et al. [64].

Les diffractogrammes des revêtements obtenus par déposition galvanostatique sont repris à la Figure 21. Ces derniers présentent les pics du cuivre métallique, du ZnO et de la phase  $\gamma$ -CuZn. Les pics de la phase  $\gamma$ -CuZn sont davantage prononcés pour les dépôts formés à -15,0 mA que ceux formés à -10,0 mA et -12,5 mA. Il est également constaté que les pics du ZnO sont présents alors que ceux du zinc métallique ne sont pas observés. Cette observation pourrait s'expliquer par le fait que le ZnO observé lors de l'analyse D.R.X. de ces dépôts peut provenir de l'inclusion de ZnO lors de l'électrodéposition de l'alliage CuZn [63-64].

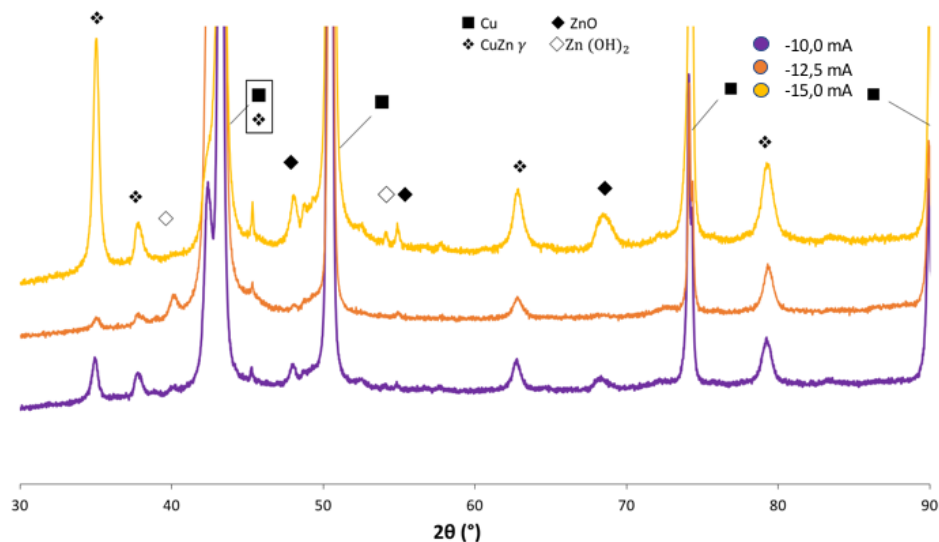


Figure 21 : Diffractogrammes des dépôts obtenus à trois courants différents : -10,0 mA (mauve), -12,5 mA (orange) et -15,0 mA (jaune). Les pics ont été assignés sur base des diffractogrammes du Zn (COD : 9008522), ZnO (COD : 1537875),  $\text{Zn(OH)}_2$  (COD : 1527883), Cu (COD : 4105040) et  $\gamma$ -CuZn (COD : 1100057 ).

#### 4.2.4 Analyse de la composition chimique des dépôts formés

##### Spectroscopie des photoélectrons induits par les rayons X :

La composition chimique à la surface des dépôts a été analysée par X.P.S. Les spectres généraux des dépôts formés par chronopotentiométrie et chronoampérométrie aux différents potentiels et courants durant 30 minutes sont présentés aux Figure 22 et Figure 23. La présence des pics du zinc et du cuivre sur ces spectres indique bien que l'électrodéposition du zinc et du cuivre a eu lieu. Ces spectres présentent également les pics du K, P, O ainsi que du carbone de contamination.

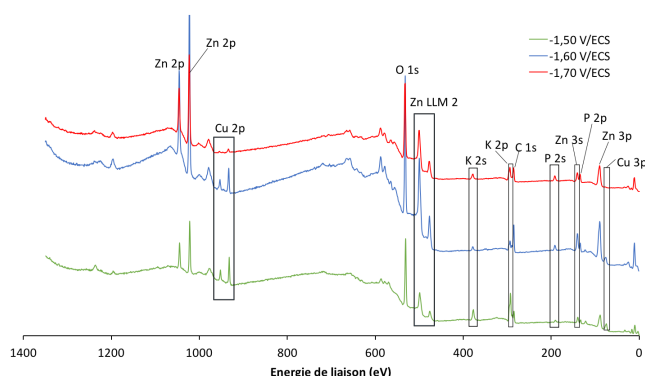


Figure 22 : Spectres X.P.S. généraux des dépôts formés durant 30 minutes à -1,50 V/ECS, -1,60 V/ECS et -1,70 V/ECS.

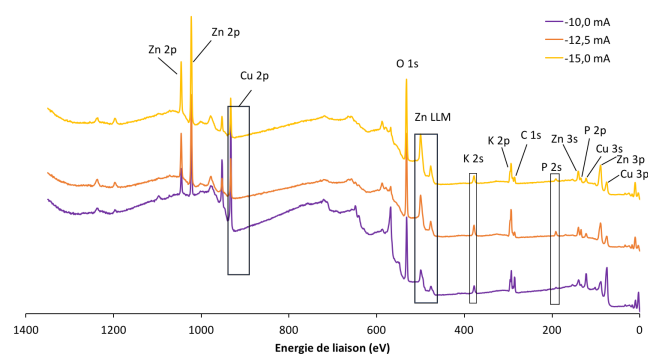


Figure 23 : Spectres X.P.S. généraux des dépôts formés durant 30 minutes à -10,0 mA, -12,5 mA et -15,0 mA.

Le tableau 3 reprend l'ensemble des pics X.P.S. caractéristiques des différentes formes de cuivre et du zinc.

Tableau 3 : Ensemble des données X.P.S. relatives à l'état d'oxydation du cuivre et du zinc [65-67].

	Cu 2 p <sub>3/2</sub>	Auger Cu LLM		Zn 2 p <sub>3/2</sub>	Auger Zn LLM
Cu	932,61 eV	921,35 eV	Zn	1021,6 eV	992,2 eV
Cu <sub>2</sub> O	932,43 eV	921,74 eV	ZnO	1022,0 eV	988,2eV
Cu <sub>0</sub>	933,57 eV	919,92 eV	Zn(OH) <sub>2</sub>	1022,8 eV	986,4 eV
Cu(OH) <sub>2</sub>	934,75 eV	920,11 eV			

Les raies  $2p_{3/2}$  et Auger LMM du zinc permettent en théorie de donner une information sur l'état d'oxydation du zinc. Cependant, l'énergie de la raie  $2p_{3/2}$  du ZnO (1022,0 eV) est très proche de celle du zinc métallique (1021,7 eV), ce qui ne permet de vérifier l'état d'oxydation du zinc sur base de l'énergie de la raie Zn  $2p_{3/2}$  de par la résolution du spectrophotomètre utilisé (0,08 eV)

Dès lors c'est l'écart d'énergie cinétique entre la raie Auger Zn LLM ( $\approx 992,0$  eV) du zinc métallique et celle du ZnO ( $\approx 988,0$  eV), plus significative [65], qui sera utilisée. L'énergie de la raie Auger Zn LLM mesurée pour les dépôts formés est centrée à 986,1 eV (Figure 24), ce qui démontre la présence de zinc sous forme oxydé ( $\text{Zn(OH)}_2$ ). Cette présence de zinc à l'état oxydé est corroborée par l'analyse D.R.X.

En ce qui concerne le cuivre, la présence d'un pic satellite à 945,0 eV est caractéristique de la forme oxydée [66-67]. Dans le cas des dépôts obtenus ci-dessus, le spectre à haute résolution de la raie Cu  $2p_{3/2}$  (Figure 25) ne présente pas de pics satellites, qui sont caractéristiques de cuivre sous forme oxydée. Ceci est concordant avec les diffractogrammes de ces dépôts, qui ne soulignent pas la présence de pics associés aux espèces contenant du cuivre à l'état oxydé sous forme cristalline [66-67].

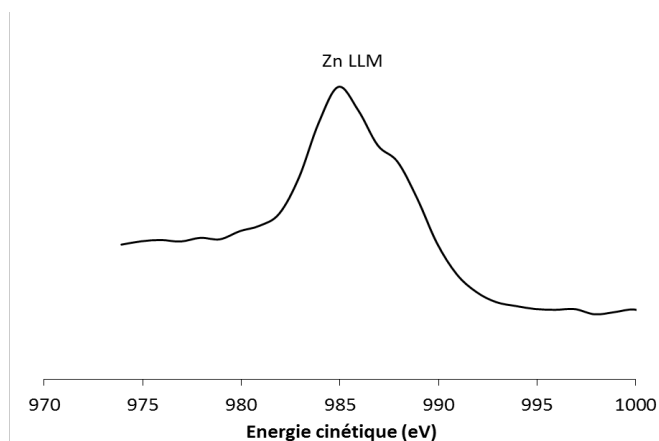


Figure 24 : Spectre de la raie LLM du zinc d'un dépôt formé à -1,50 V/ECS.

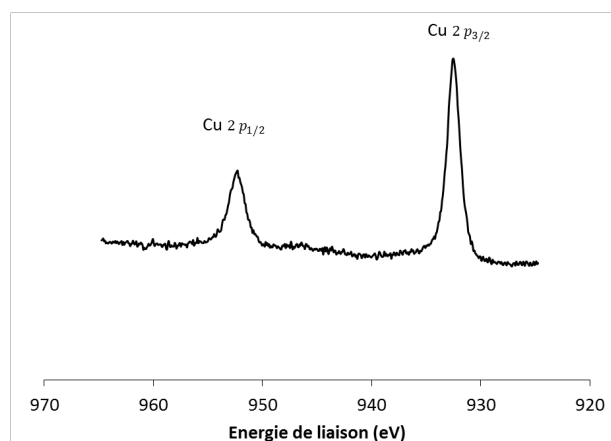


Figure 25 : Spectre à haute résolution de la région Cu 2p d'un dépôt formé à -1,50 V/ECS.

### Profil X.P.S. en profondeur :

La Figure 26 représente l'analyse X.P.S. en profondeur par décapage ionique d'un dépôt formé à -10,0 mA. Le décapage a été réalisé à l'aide d'ions Argon avec une énergie de 500 eV. Une analyse X.P.S. a été réalisée après chaque étape de décapage de 5 secondes. Un signal de l'oxygène est détecté durant les 200 premières secondes de décapage et s'atténue par la suite. L'oxygène détecté pourrait provenir de l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) ou de l'hydroxyde de zinc ( $\text{Zn(OH)}_2$ ) ainsi que du pyrophosphate ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ).

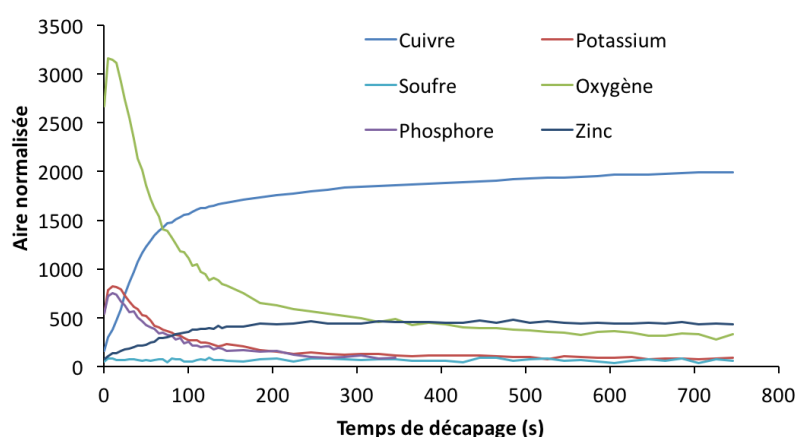
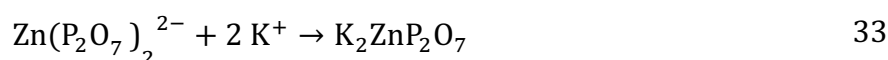
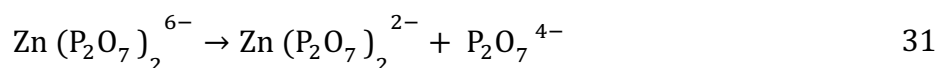


Figure 26 : Profil d'aires normalisés d'un dépôt formé par électrodéposition à -10,0 mA durant 30 minutes.

L'identification de l'espèce ou des espèces contenant de l'O peut être réalisée sur base des quantités des différents éléments (obtenues à partir des aires des pics normalisés par le facteur de Scofield) et de la stœchiométrie. La Figure 27 présente l'évolution de la quantité d'O (déterminée à partir du pic  $\text{O}_{1s}$ ) en fonction du temps de décapage ainsi que l'évolution de la quantité d'oxygène pouvant être justifiée sur base de la quantité de P (déterminée à partir du pic  $\text{P}_{2p}$ ) et de la stœchiométrie du pyrophosphate ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ). Nous pouvons observer que sur l'essentiel de la profondeur de décapage, la présence d'O peut être reliée à la présence de  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Les deux courbes de la Figure 27 diffèrent durant les dix premières secondes, ce qui signifie qu'une autre espèce oxygénée est présente. Cette espèce oxygénée peut provenir du  $\text{ZnO}$  et/ou du  $\text{Zn(OH)}_2$  et une composante oxydée du carbone de contamination. La déviation importante observée entre les deux courbes après 400 s de décapage signifie que la couche de contaminant riche en P a été traversée.

La Figure 26 montre clairement que les quantités de K et de P suivent la même évolution, ce qui signifie que des quantités équivalentes de K et de P sont présentes à chaque niveau du profil en profondeur. Le rapport stœchiométrie entre ces deux éléments est donc de 1:1.

Les observations concernant le lien entre les quantités de P, O et K permettent de proposer la structure d'un sel sous forme de  $K_2P_2O_7^{2-}$ . Le cuivre n'étant pas présent sous forme oxydée, la seule espèce pouvant servir de contre-ion serait donc le zinc. En effet, sur toute la partie du profil en profondeur où le P est détecté, du zinc sous forme oxydée est aussi observé. Nous pouvons donc proposer un sel de structure  $K_2ZnP_2O_7$ . La présence de ce sel est cohérente avec la littérature où Krastov et al. [68] discute le fait que la réduction des espèces du type  $M(P_2O_7)_2^{6-}$  se déroule en deux étapes (équations 31 et 32).



Par conséquent, la formation d'un film salin  $K_2ZnP_2O_7$  peut se dérouler suivant le mécanisme présenté ci-dessus (équations 32 et 33). La signature de ce sel n'étant pas observée en D.R.X., celui-ci serait présent sous forme amorphe.

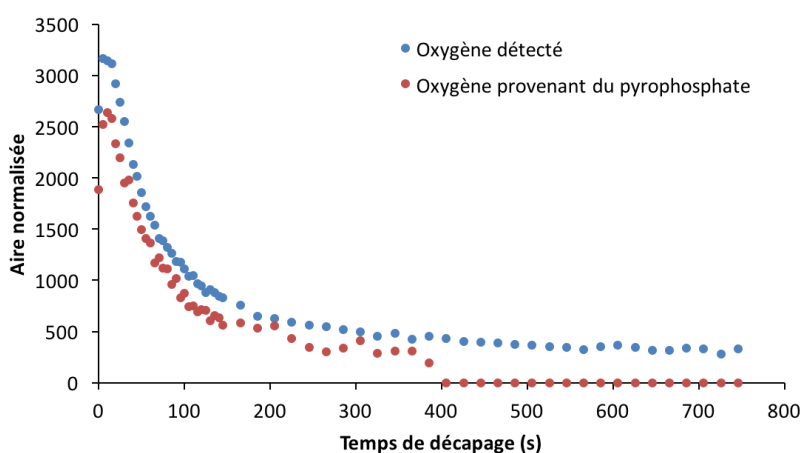


Figure 27 : Profil d'aires normalisées de l'oxygène détecté (bleu) et l'oxygène provenant du pyrophosphate (rouge) d'un dépôt formé par électrodéposition à -10,0 mA durant 30 minutes.

La quantité de zinc peut être évaluée par le rapport Zn/Cu, qui est le rapport des aires normalisées par le facteur de Scofield sous les pics X.P.S. du Cu 2p<sub>3/2</sub> et du Zn 2p<sub>3/2</sub>. De la même manière, la quantité de contaminants à base de C, P, K, O peut être évaluée sur base des rapports C/(Zn+Cu), P/(Zn+Cu), K/(Zn+Cu), O/(Zn+Cu) (Figure 28).

Les rapports de Zn/Cu sont plus importants pour les dépôts formés à -1,60 V/ECS et -1,70 V/ECS que pour les dépôts formés à -1,50 V/ECS. Ceci est cohérent avec la présence d'une phase  $\epsilon$ -CuZn, très riche en zinc (>70 %), sur les diffractogrammes des dépôts formés à -1,60 V/ECS et -1,70 V/ECS. En outre, les rapports O/(Zn+Cu) mesurés par X.P.S. indiquent bien la présence d'espèces oxydées à la surface tels que du Zn(OH)<sub>2</sub> et du P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>. Les rapports C/(Zn+Cu) sont nettement inférieurs aux rapports O/(Zn+Cu) mesurés, ce qui confirme la présence de contaminants carbonés.

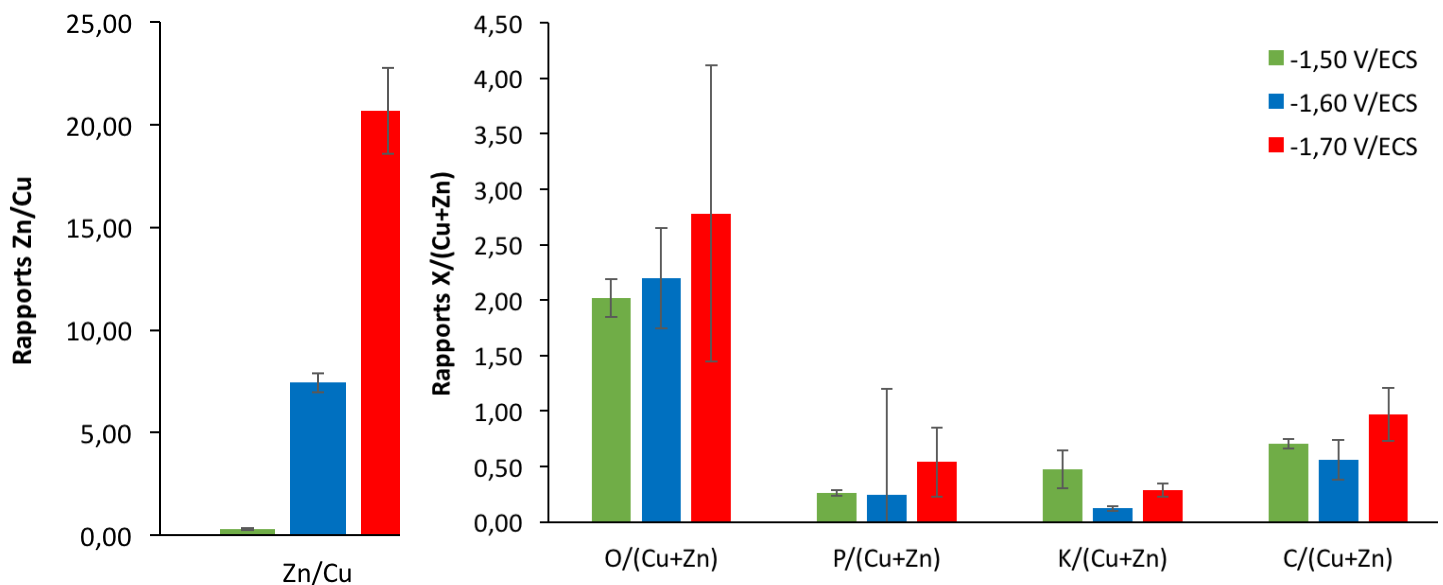


Figure 28 : Rapports évalués par X.P.S. pour les dépôts formés potentiostatiquement durant 30 minutes.

En ce qui concerne les dépôts formés galvanostatiquement, une augmentation du rapport Zn/Cu avec la densité de courant cathodique est observée (Figure 29). Ces dépôts présentent une quantité non négligeable d'oxygène provenant à la fois du Zn(OH)<sub>2</sub> et du P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, en surface (Figure 29) et en profondeur ( $\pm 0,2 \mu\text{m}$ ) sur base d'une analyse X.P.S. (Figure 26).



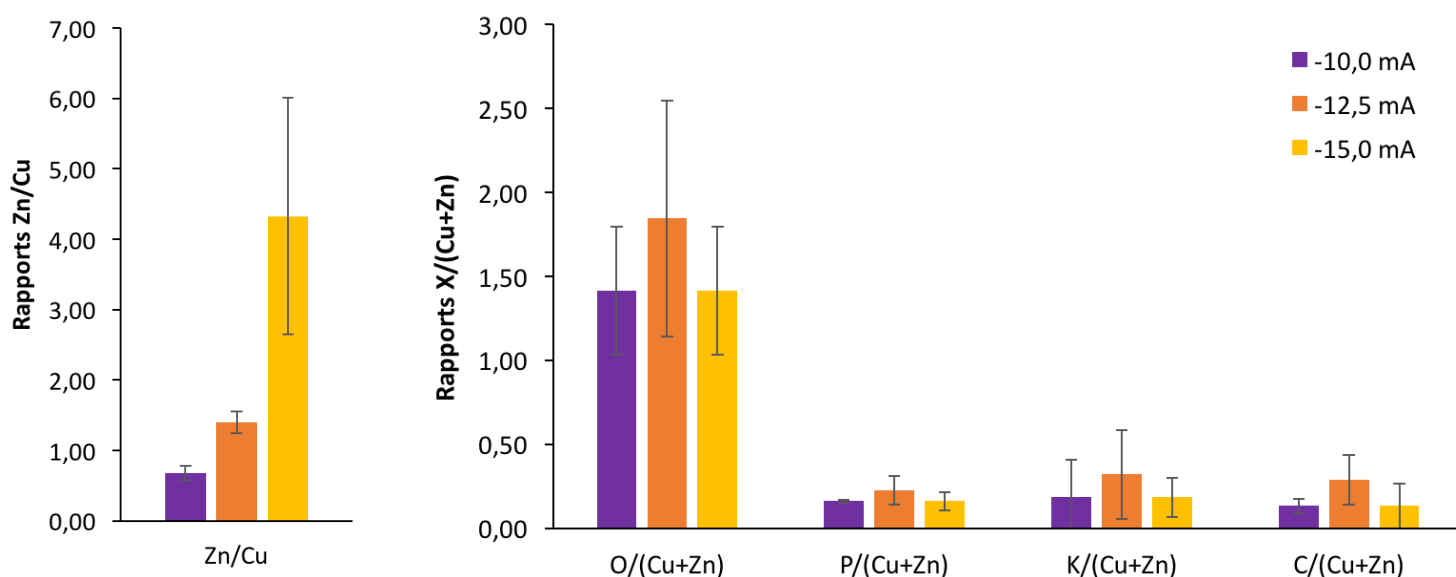


Figure 29 : Rapports évalués par X.P.S. pour les dépôts formés galvanostatiquement durant 30 minutes.

#### Analyse dispersive en énergie :

Des analyses E.D.X. ont été réalisées afin de déterminer la composition chimique en profondeur ( $\pm 2 \mu\text{m}$ ) pour les dépôts formés à courant et potentiel constants. Les éléments détectés en profondeur par E.D.X. sont Cu, Zn, P, O.

L'absence de carbone en E.D.X. confirme que le carbone détecté en X.P.S. est de contamination (C atmosphérique) et représente une quantité négligeable sur une épaisseur de  $2 \mu\text{m}$ . Ensuite, l'absence de K et les faibles rapports en P/(Cu+Zn) confirment que ces éléments sont uniquement déposés en surface, ce qui corrobore les observations réalisées sur le profil en profondeur en X.P.S..

Les rapports évalués par E.D.X. sont repris aux Figure 30 et Figure 31. Les rapports Zn/Cu mesurés pour les dépôts formés à  $-1,60 \text{ V/ECS}$  et  $-1,70 \text{ V/ECS}$  sont nettement supérieurs au rapport Zn/Cu du dépôt formé à  $-1,50 \text{ V/ECS}$ . Par conséquent, une quantité plus importante de zinc est déposée jusqu'en profondeur à ces potentiels cathodiques, ce qui est corroboré par les analyses D.R.X. où l'on voit les pics du zinc métallique et la phase  $\epsilon$ -

CuZn, très riche en zinc, sur les diffractogrammes des dépôts formés à -1,60 V/ECS et -1,70 V/ECS.

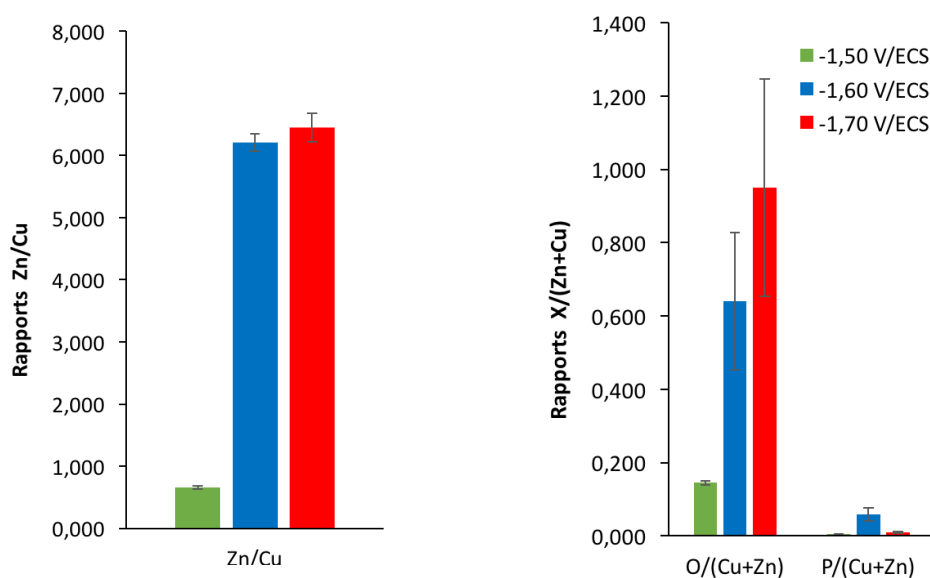


Figure 30 : Rapports évalués par E.D.X. pour les dépôts formés à potentiel constant durant 30 minutes.

Les rapports Zn/Cu mesurés pour les dépôts formés à -12,5 mA et -15,0 mA sont supérieurs à ceux formés à -10,0 mA, indiquant qu'une plus grande quantité de zinc est déposée à ces courants cathodiques. Néanmoins, les rapports en O/(Cu+Zn) sont faibles, par rapport aux rapports de Zn/Cu mesurés, ce qui rejoint l'analyse X.P.S. en profondeur par décapage ionique indiquant que l'oxygène détecté provient uniquement de la couche de contaminants (contaminants carboné, ZnO, Zn(OH)<sub>2</sub> et K<sub>2</sub>ZnP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) située à l'surface.

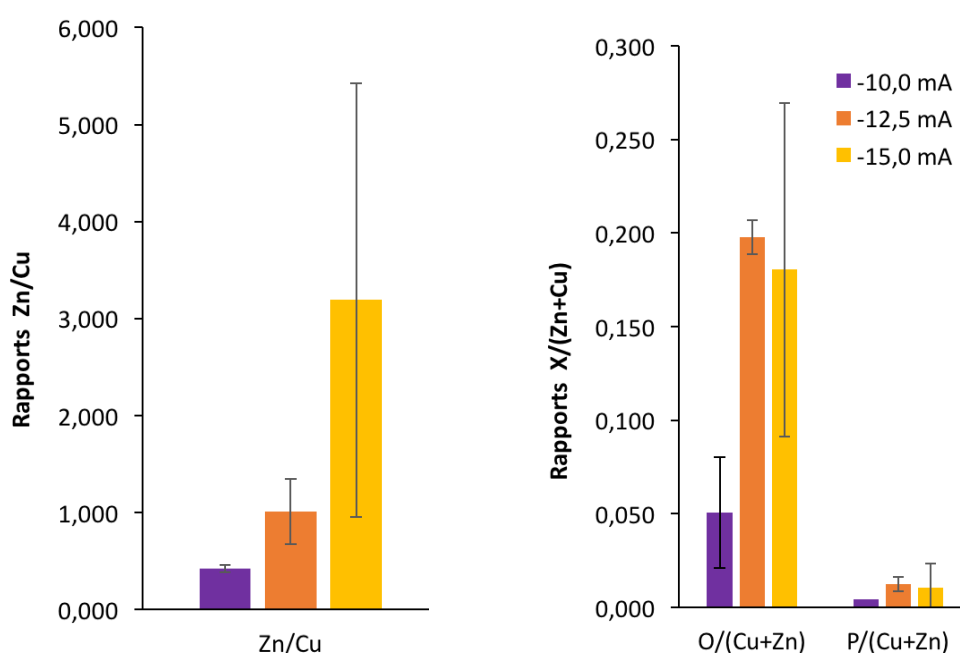


Figure 31 : Rapports évalués par E.D.X. pour les dépôts formés à courant constant durant 30 minutes.

Les dépôts formés à -1,50 V/ECS et -10,0 mA sont caractérisés par une teneur globale faible en zinc, mais avec la présence locale d'une phase  $\gamma$ -CuZn, riche en zinc. Ces dépôts sont aussi caractérisés par une plus faible rugosité que ceux produits à -1,60 V/ECS et -1,70 V/ECS et à -12,5 mA et -15,0 mA. Pour ces raisons, les dépôts formés à -1,50 V/ECS et -10,0 mA ont été choisis pour les tests de dissolution sélective.

### 4.3 Effet de la dissolution sélective

La dissolution sélective du zinc d'un alliage binaire CuZn afin de former du cuivre nanoporeux est réalisée selon les conditions reportées par Tuan et al. , Zhang et al. [50-51]. Pour ce faire, les dépôts formés à -1,50 V/ECS et -10,0 mA sont immergés dans différents bains de dissolution afin de dissoudre sélectivement le zinc. L'effet de plusieurs paramètres (composition chimique du bain, concentration et temps d'immersion) sont évalués sur les propriétés (morphologie, composition chimique et cristallinité) des dépôts dissouts obtenus.

### 4.3.1 Analyse morphologique et structurale des dépôts formés

#### Microscopie électronique à balayage :

L'analyse par M.E.B. des dépôts dissouts permet de visualiser à la fois leur morphologie et la structure des pores formés durant la dissolution sélective. Les images à haut grossissement des dépôts obtenus sont reprises à la Figure 32. De manière générale, les dépôts dissouts sont lisses et ne présentent plus de structure en forme de chou-fleur, démontrant ainsi l'effet de la dissolution sélective. Les structures obtenues diffèrent selon les conditions de formation et de dissolution des dépôts.

#### A. Dissolution sélective en une étape : 6 h d'immersion dans l'HCl 0,25 M

Les pores obtenus sont localisés à certains endroits du dépôt et ne forment pas un enchaînement d'espaces vides connectés. La taille des pores est sub-micrométrique et un réseau interconnecté de pores n'est pas formé.

#### B. Dissolution sélective en deux étapes : 17 h d'immersion dans du NaOH 0,1 M suivi de 60 s dans l'HCl 3,0 M ou 6 h dans l'HCl 0,25 M

Les structures obtenues lors de la dissolution sélective en deux étapes possèdent des espaces vides sont interconnectés. Ces espaces vides sont également de taille sub-micrométrique et sont distribués uniformément à la surface des dépôts.

La dissolution sélective en deux étapes semble être plus efficace que la dissolution sélective en une seule étape. La durée de la seconde étape (immersion dans l'HCl) joue également un rôle important sur la structure obtenue. En effet, les dépôts formés à -1,50 V/ECS et à -10,0 mA pendant 30 minutes et ensuite dissouts en deux étapes (17 h d'immersion dans du NaOH 0,1 M suivi de 6 h d'immersion dans l'HCl 0,25 M) présentent la structure la plus poreuse parmi les autres dépôts dissouts. Le contenu en zinc en surface diminue également avec le temps d'immersion dans l'HCl, particulièrement pour les dépôts formés à -10,0 mA. Ces dépôts présentent la structure idéale pour la déposition subséquente de silicium. En effet, une structuration avec de larges espaces vides connectés facilitera la déposition de Si.

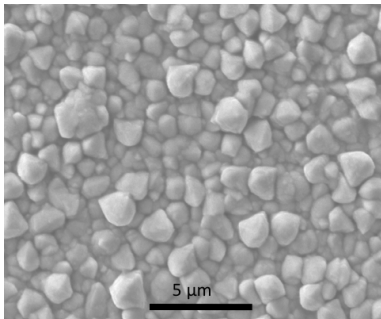
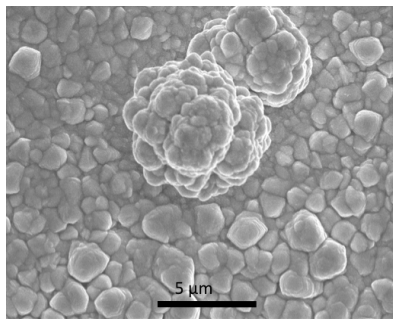
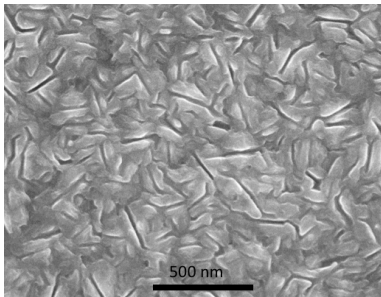
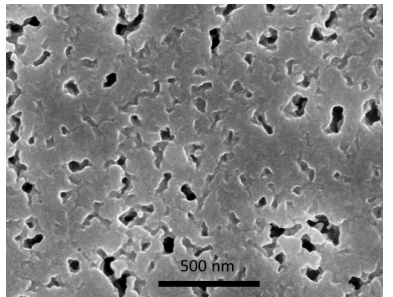
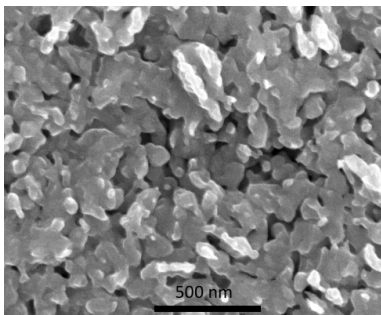
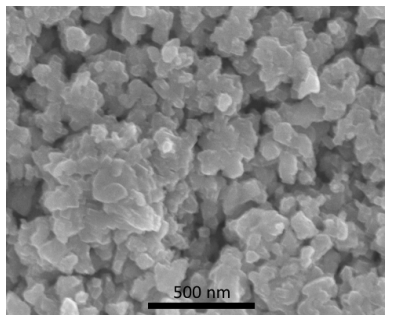
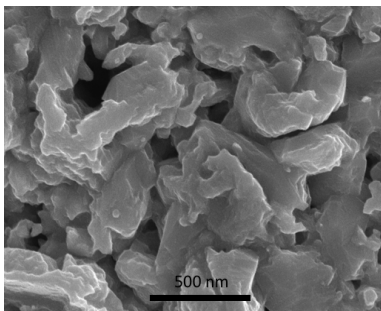
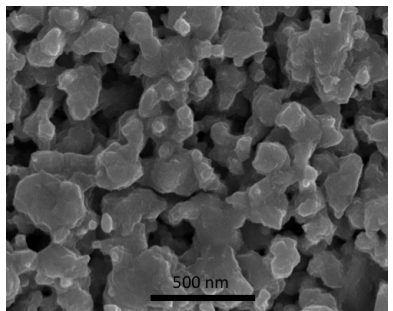
1,50 V/ECS			-10,0 mA		
Morphologie		Ratio (Zn/Cu)	Morphologie		Ratio (Zn/Cu)
Surface Profondeur			Surface Profondeur		
Déposé		0,31      0,65		0,68      0,42	
		0,21      0,38		0,25      0,19	
		0,10      0,15		0,17      0,093	
		0,093      0,097		0,082      0,099	

Figure 32 : Morphologie et structure des dépôts formés à -1,50 V/ECS et -10,0 mA dissouts en une seule étape et en deux étapes.

### Diffraction des rayons X:

Les diffractogrammes des dépôts (formés à  $-1,50$  V/ECS et  $-10,0$  mA) dissouts sélectivement durant 17 h dans du NaOH 0,1 M suivi de 60 s dans l'HCl 3,0 M et 17 h dans du NaOH 0,1 M suivi de 6 h dans l'HCl 0,25 M sont repris aux figures 33 et 34. Par souci de comparaison, les diffractogrammes des dépôts formés et dissouts ont été superposés.

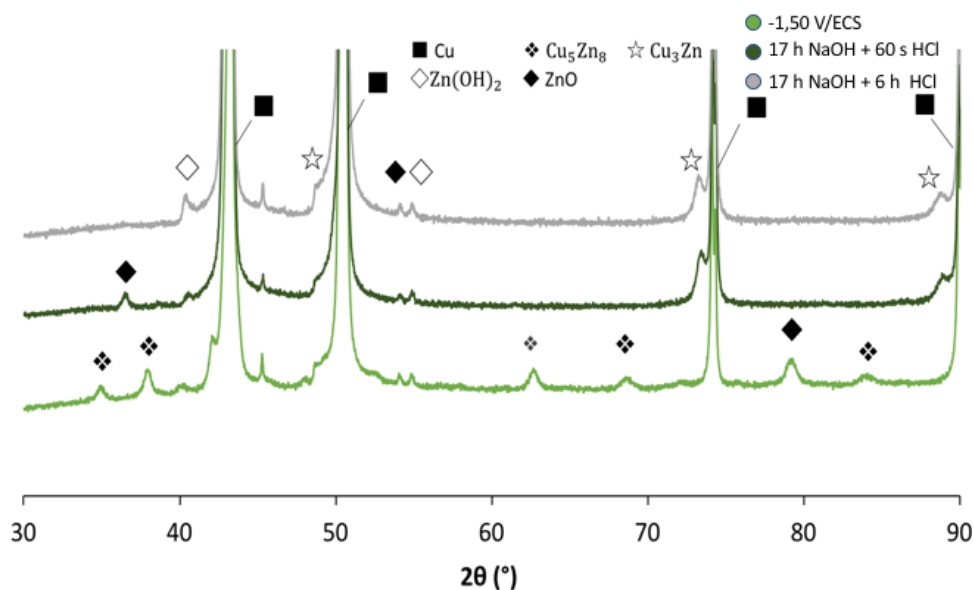


Figure 33 : Diffractogrammes des dépôts formés à  $-1,50$  V/ECS (vert clair) dissouts durant 17 h dans du NaOH 0,1M et 60 s dans du HCl 3,0 M (vert foncé) et dissouts dans du NaOH 0,1 M durant 17 h et 6 h dans de l'HCl 0,25 M (gris). Les pics ont été assignés sur base des diffractogrammes du Zn (COD : 9008522), ZnO (COD : 1537875), Zn(OH)<sub>2</sub> (COD : 1527883), Cu (COD : 4105040) et  $\alpha$ -CuZn (COD : 1524470).

Les diffractogrammes des dépôts (formés à  $-1,50$  V/ECS et à  $-10,0$  mA) dissouts durant 17 h dans du NaOH 0,1 M suivi de 60 s dans l'HCl 3,0 M et 17 h dans du NaOH 0,1 M suivi de 6 h dans l'HCl 0,25 M ne présentent plus les pics de la phase  $\gamma$ -CuZn. Cependant, une nouvelle phase  $\alpha$ -CuZn, riche en cuivre, émerge. L'apparition de cette nouvelle phase peut être due à un changement de phase provoqué par la diminution importante de la quantité de zinc dans les dépôts. Une autre explication serait l'existence d'une couche d'alliage de la phase  $\alpha$ -CuZn sur laquelle serait déposée une couche sous-jacente d'alliage de la phase  $\gamma$ -CuZn dans les dépôts formés lors de la co-électrodéposition. La dissolution sélective aurait alors pour conséquence de dissoudre uniquement la phase  $\gamma$ -CuZn (riche en zinc).

La phase  $\alpha$ -CuZn (riche en cuivre) de l'alliage serait alors préservée. En effet, la phase  $\alpha$ -CuZn est la plus résistante face à la corrosion parmi les autres phases de l'alliage CuZn [69], ce qui renforce la crédibilité de cette hypothèse.

Les pics de l'hydroxyde de zinc ( $\text{Zn(OH)}_2$ ) sont observés sur les diffractogrammes des dépôts dissouts (Figure 33 et Figure 34). Après la seconde étape de dissolution (bain d'HCl), consistant à immerger les dépôts dans un bain d'acide, le signal du  $\text{Zn(OH)}_2$  devrait disparaître. Par conséquent, le signal observé proviendrait donc de traces de  $\text{Zn(OH)}_2$  situées en profondeur et non-impactées par le traitement car inaccessible à la solution.

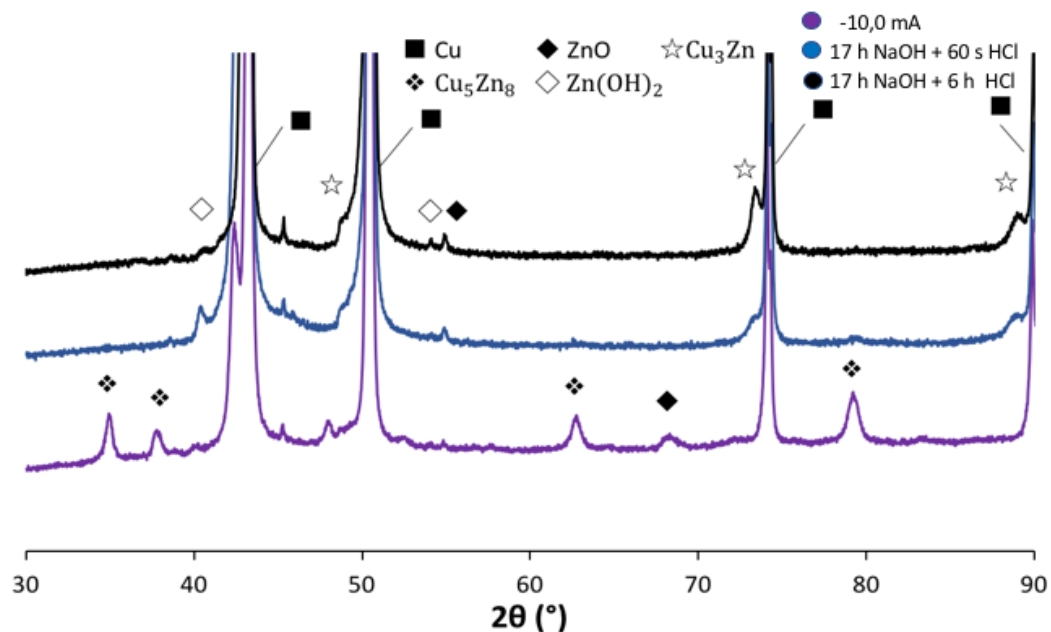


Figure 34 : Diffractogrammes des dépôts formés à  $-10,0 \text{ mA}$  (mauve) dissouts durant  $17 \text{ h}$  dans du  $\text{NaOH } 0,1 \text{ M}$  et  $60 \text{ s}$  dans du  $\text{HCl } 3,0 \text{ M}$  (bleu) et dissouts dans du  $\text{NaOH } 0,1 \text{ M}$  durant  $17 \text{ h}$  et  $6 \text{ h}$  dans de l' $\text{HCl } 0,25 \text{ M}$  (noir). Les pics ont été assignés sur base des diffractogrammes du Zn (COD : 9008522), ZnO (COD : 1537875),  $\text{Zn(OH)}_2$  (COD : 1527883), Cu (COD : 4105040) et  $\alpha$ -CuZn (COD : 1524470).

### 4.3.2 Analyse de la composition chimique des dépôts dissouts

La composition chimique à la surface des dépôts dissouts a été analysée par X.P.S. Les spectres généraux des dépôts (formés à -10,0 mA et -1,50 V/ECS) dissouts sont présentés aux Figure 35 et Figure 36. La présence des pics du zinc et du cuivre sur ces spectres indique bien que la dissolution du zinc n'a pas été totalement efficace. Ces spectres présentent également les pics du Cl, O ainsi que du carbone de contamination. Cependant, les signaux associés au K et au P ne sont plus présents.

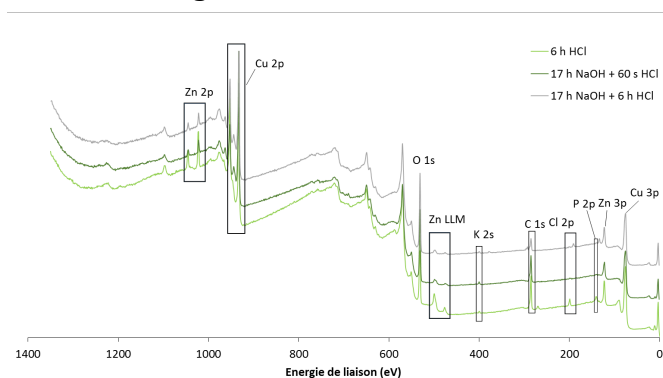


Figure 35 : Spectres X.P.S. généraux des dépôts formés durant 30 minutes à -1,50 V/ECS et dissouts suivant trois conditions : (i) 6 h HCl 0,25 M ; (ii) 17 h NaOH 0,1 M et 60 s HCl 3,0 M ; (iii) 17 h NaOH 0,1 M et 6 h HCl 0,25 M

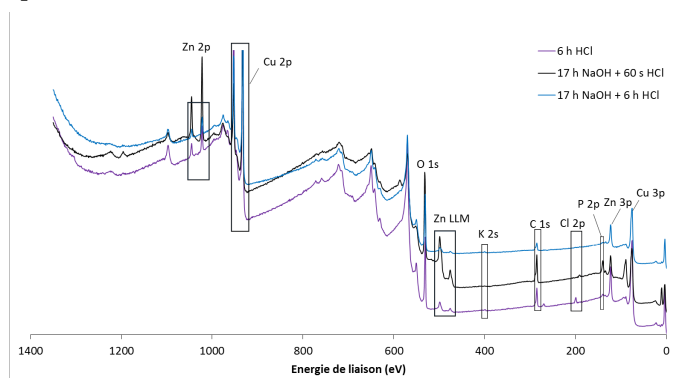


Figure 36 : Spectres X.P.S. généraux des dépôts formés durant 30 minutes à -10,0 mA et dissouts suivant trois conditions : (i) 6 h HCl 0,25 M ; (ii) 17 h NaOH 0,1 M et 60 s HCl 3,0 M ; (iii) 17 h NaOH 0,1 M et 6 h HCl 0,25 M

La Figure 37 représente le spectre de la raie Zn LLM d'un dépôt (formé à -1,50 V/ECS) dissout durant 17 h dans du NaOH 0,1 M suivi de 60 s dans du HCl 3,0 M. L'énergie de cette raie est centrée à 985,1 eV, ce qui signifie que le zinc présent à la surface est sous forme d'hydroxyde ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ). Cette présence de zinc à l'état oxydé corrobore l'analyse D.R.X. (Figure 33 et Figure 34).

Le spectre  $\text{Cu}_{2p}$  (Figure 38) présente de faibles pics satellites qui illustrent la présence de cuivre sous forme de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Cependant, les diffractogrammes des dépôts n'indiquent pas la présence de pics associées aux espèces contenant du cuivre à l'état oxydé. Le  $\text{Cu}_2\text{O}$  détecté à la surface soit sous forme amorphe ou présent en quantité infime et non observé en D.R.X.



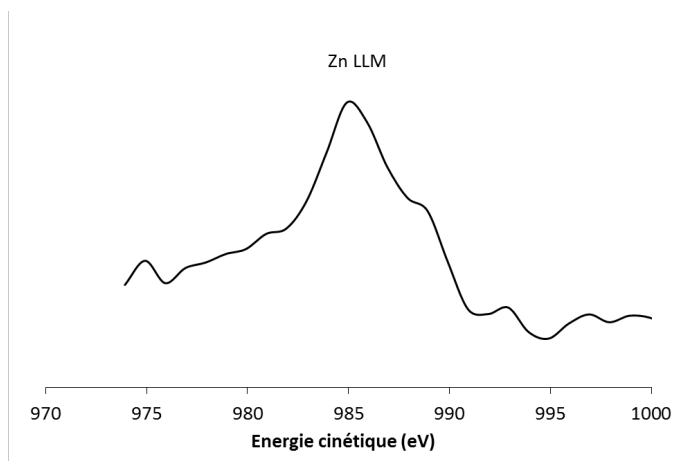


Figure 37 : Spectre de la région LLM du zinc d'un dépôt formé à -1,50 V/ECS et dissout durant 17 h dans du NaOH 0,1M et 60 s dans de l' HCl 3,0 M.

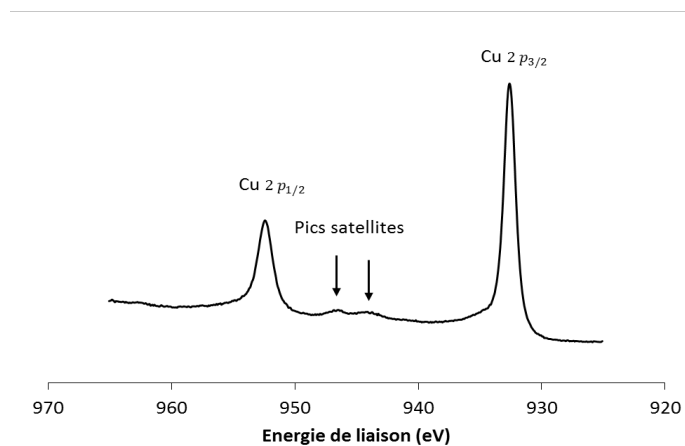


Figure 38 : Spectre à haute résolution de la région  $Cu_{2p}$  d'un dépôt formé à -1,50 V/ECS et dissout durant 17 h dans du NaOH 0,1M et 60 s dans de l' HCl 3,0 M.

L'analyse par X.P.S. en profondeur par décapage ionique pour un dépôt formé à -10,0 mA et dissout durant 17 h dans du NaOH 0,1 M et 6 h dans de l' HCl 0,25 M (Figure 39) démontre la présence de zinc et de cuivre après les premières secondes de décapage et confirme l'absence de traces de K et de P à la surface du dépôt dissout.

Durant les toutes premières secondes du décapage, le signal du zinc est aussi important que celui du cuivre et ensuite décroît avant de se stabiliser. La surface de l'échantillon dissout contient à la fois du zinc et du cuivre à l'état oxydé ( $Cu_2O$  et  $Zn(OH)_2$ ) comme observé sur le spectre  $Cu_{2p}$  et la raie Zn LLM (Figure 37 et Figure 38).

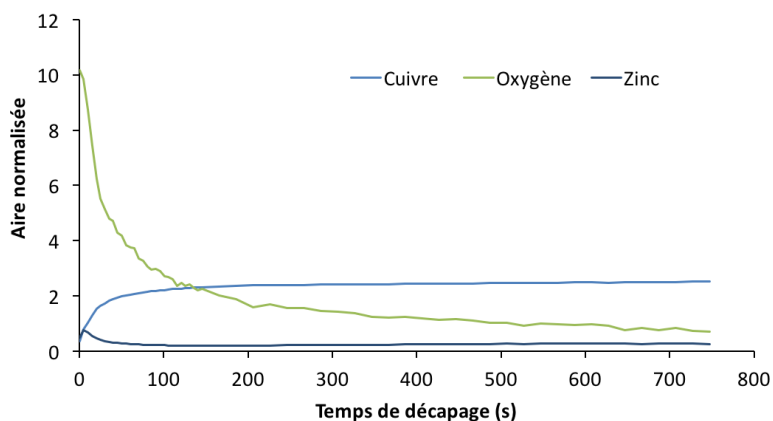


Figure 39 : Profil d'aires normalisées d'un dépôt formé par électrodéposition à -10,0 mA durant 30 minutes et ensuite dissout durant 17 h dans du NaOH 0,1 M et 6 h dans de l' HCl 0,25 M.

Ensuite, la stabilité de l'intensité du signal en cuivre et en zinc montre qu'une couche de composition constante en cuivre et en zinc est atteinte. Cette couche contient une très faible quantité de zinc, ce qui rejoint l'analyse par D.R.X. qui démontre qu'une nouvelle phase  $\alpha$ -CuZn, très pauvre en zinc, est formée durant la dissolution sélective.

Les rapports Zn/Cu des dépôts dissouts sont évalués par X.P.S. et E.D.X. (Figure 40 et Figure 41). La dissolution sélective a permis de dissoudre une quantité significative de zinc en surface (Figure 40). La dissolution sélective en une étape (6 h HCl 0,25 M) semble être la moins performante au vu des rapports Zn/Cu élevés par rapport à ceux des dépôts dissouts en deux étapes (17 h NaOH 0,1 M et 6 h HCl 0,25 M ou 60 s HCl 3,0 M). L'absence du signal du P et du K ainsi que les faibles rapports Zn/Cu après dissolution sélective suggèrent que le film salin de formule  $(K_2ZnP_2O_7)$  s'est dissout menant à une diminution du rapport Zn/Cu.

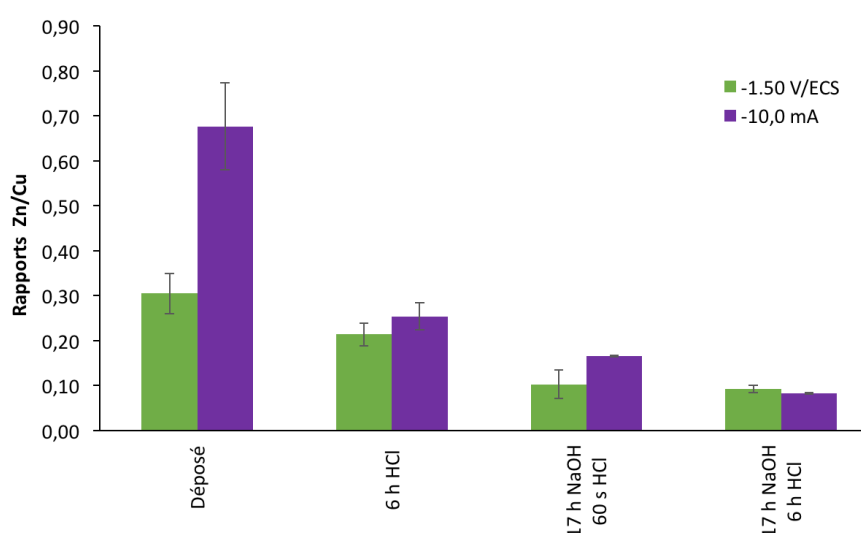


Figure 40 : Rapports Zn/Cu évalués par X.P.S. en fonction de la condition de dissolution sélective.

L'analyse E.D.X. des dépôts dissouts (Figure 41) révèle de faibles rapports Zn/Cu, ceci indique bien que la dissolution du zinc a eu lieu. En outre, les rapports Zn/Cu évalués par E.D.X. et par X.P.S. diffèrent légèrement. La présence d'une phase  $\alpha$ -CuZn (riche en cuivre) de l'alliage après dissolution sélective (Figure 33 et Figure 34) et la présence du signal du zinc en analyse X.P.S. par décapage ionique (Figure 39) suggère que la phase  $\alpha$ -CuZn (riche en cuivre) de l'alliage est présent à la fois à la surface (sous forme oxydée) et en profondeur (sous forme non oxydée), selon la même composition chimique.

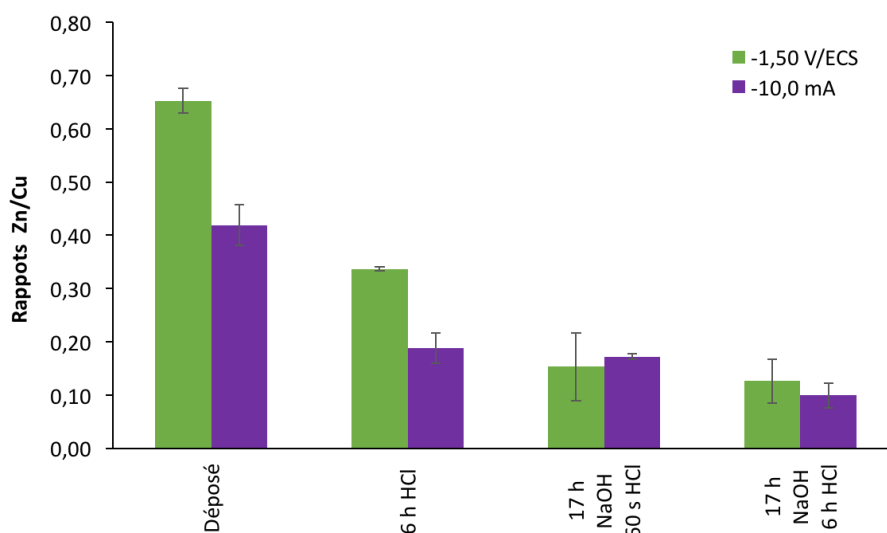


Figure 41 : Rapports Zn/Cu évalués par E.D.X. en fonction de la condition de dissolution sélective.

Les rapports O/(Zn+Cu) à la surface des dépôts sont évalués par X.P.S. et E.D.X. (Figure 42 et Figure 43). On observe que les rapports O/(Zn+Cu) sont nettement plus élevés à la surface qu'en profondeur. Cela corrobore les observations précédentes. Du zinc à l'état oxydé ( $\text{Zn(OH)}_2$ ) et du cuivre à l'état oxydé sous forme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont présents à la surface des dépôts dissouts. L'analyse par E.D.X. démontre que le cuivre et le zinc constituant la phase  $\alpha\text{-CuZn}$  de l'alliage ne sont pas oxydés. Ce rapport O/(Cu+Zn) est plus élevé pour les dépôts dissouts dans le NaOH, ce qui signifie que la deuxième étape de dissolution sélective n'a pas permis de dissoudre la totalité des oxydes et hydroxydes métalliques générés lors de la première étape de la dissolution sélective. Il est intéressant de noter qu'aucun autre hétéro-élément (K, P, C) n'a été détecté par analyse E.D.X. des dépôts dissouts.

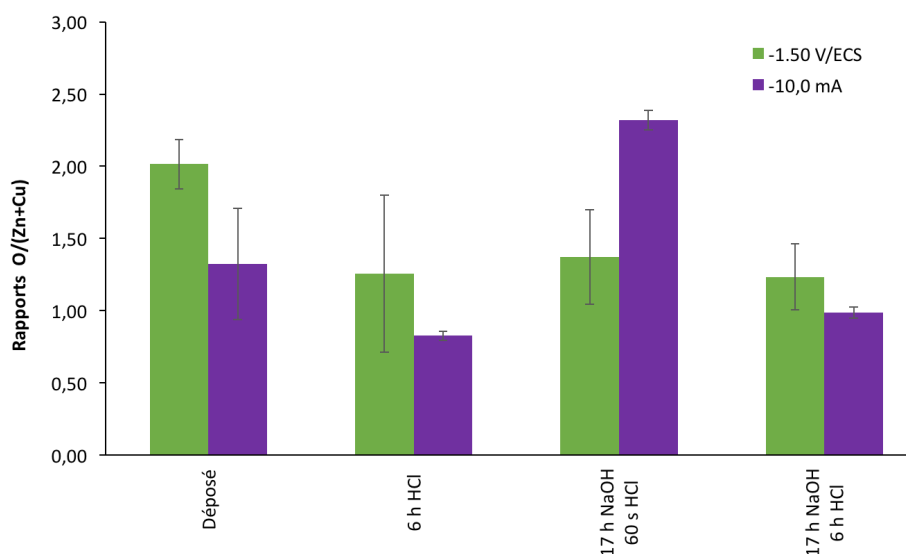


Figure 42 : Rapports O/(Zn+Cu) évalués par X.P.S. en fonction de la condition de dissolution sélective.

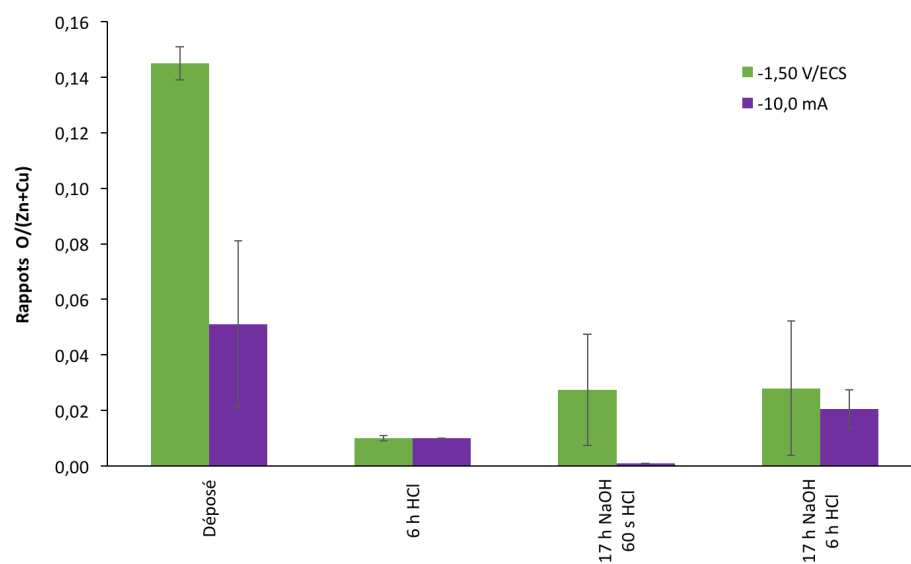


Figure 43 : Rappports O/(Zn+Cu) évalués par E.D.X. en fonction de la condition de dissolution sélective.

## 5. Conclusions

Les études électrochimiques d'un substrat de cuivre (E.T.) dans différentes solutions aqueuses ( $\text{bain}_0$ ,  $\text{bain}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{bain}_{\text{Zn}}$ ) ont été réalisées par voltamétrie cyclique. Il a été montré qu'en milieu 0,9 M en  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  et 0,01 M en  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  se réduisent respectivement à un potentiel de -1,35 V/ECS et -1,60 V/ECS. Par conséquent, la co-électrodéposition de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  pour former un alliage CuZn est favorisée. De plus, il a été observé par chronoampérométrie que les ions  $\text{Zn}^{2+}$  inhibent la réduction des ions  $\text{Cu}^{2+}$  en solution. Ce phénomène peut être expliqué par la formation de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  à la surface du substrat de cuivre avant la déposition.

Les dépôts CuZn ont été formés à partir d'une solution de déposition ( $\text{bain}_{\text{CuZn}}$ ) (Tableau 2) par électrodéposition à trois différents potentiels (-1,50 V/ECS, -1,60 V/ECS et -1,70 V/ECS) et par électrodéposition à trois différents courants (-10,0 mA, -12,5 mA et -15,0 mA) durant 1800 s.

Les analyses par D.R.X. démontrent la présence de la phase  $\gamma$ -CuZn (riche en zinc) dans les dépôts formés potentiostatiquement et galvanostatiquement. Les diffractogrammes de chaque dépôt analysé présentent également du zinc sous forme oxydé ( $\text{ZnO}$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ). Ces pics associés aux  $\text{ZnO}$  et  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  sont davantage prononcés pour les dépôts formés à -1,60 V/ECS, -1,70 V/ECS et -12,5 mA et -15,0 mA. Ce qui suggère qu'à ces potentiels et courants cathodiques une quantité importante de zinc se dépose sous forme de zinc métallique, et non sous forme d'alliage CuZn. Ce zinc métallique s'oxyde ensuite après l'électrodéposition, lorsque le dépôt est en contact avec l'air.

Les analyses en surface (X.P.S.) et en profondeur (E.D.X.) ont montré que la quantité de zinc déposée augmente avec le courant et le potentiel cathodique de déposition. L'analyse des spectres à haute résolution de la région Cu  $2p_{3/2}$  et la région Zn LLM des dépôts formés à -1,50 V/ECS indique la présence de zinc sous forme de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  et du cuivre sous forme métallique. L'analyse en profondeur par X.P.S. du dépôt formé à -10,0 mA indique qu'un film salin de formule chimique  $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$  est formé lors de l'électrodéposition de l'alliage CuZn (équation 30).

Les dépôts formés à -1,50 V/ECS et -10,0 mA ont été sélectionnés, en raison de leur morphologie lisse et de la présence de la phase  $\gamma$ -CuZn, afin de réaliser la dissolution sélective. Plusieurs conditions de dissolution sélective ont été testées à partir de dépôts formés à -10,0 mA et -1,50 V/ECS. Une condition de dissolution sélective en une étape (6 h dans de l'HCl 0,25 M) et deux conditions de dissolution sélective en deux étapes (17 h dans du NaOH 0,1 M suivi de 60 s dans de l'HCl 3,0 M) et (17 h dans du NaOH 0,1 M suivi de 6 h dans de l'HCl 0,25 M) ont été étudiées.

Les analyses par M.E.B. des dépôts dissouts ont montré que les morphologies des dépôts initialement formés ont un impact majeur sur la morphologie des dépôts dissouts. La dissolution sélective en une étape ne permet pas de produire des pores connectés entre eux contrairement aux dépôts dissouts par dissolution sélective en deux étapes. Les pores observés sur les dépôts dissouts par dissolution sélective en deux étapes sont de tailles sub-micrométriques. De plus, ces dépôts dissouts en deux étapes ne présentent pas de craquelures démontrant l'utilité de cette dissolution sélective. Le dépôt formé à -10,0 mA et dissout dans du NaOH 0,1 M durant 17 h et ensuite dans du HCl 0,25 M durant 6 h présente la meilleure morphologie parmi les autres dépôts dissouts, c'est-à-dire avec de larges pores connectés entre eux.

Les analyses de composition à la surface (X.P.S.) et en profondeur (E.D.X.) ont montré que les dépôts dissouts ne présentent plus de traces de contaminants (K, P et C) et que la dissolution sélective a permis de dissoudre une quantité significative de zinc mais non la totalité. Ces analyses ont été corroborées par la présence de pics D.R.X. associés à la phase  $\alpha$ -CuZn (riche en cuivre) sur les diffractogrammes des dépôts formés à -10,0 mA et -1,50 V/ECS et dissouts sélectivement en deux étapes. La dissolution sélective a certainement permis de dissoudre le film salin de formule  $K_2ZnP_2O_7$  et par la suite une partie de l'alliage CuZn initialement formé.

La dissolution sélective en deux étapes (NaOH 0,1 M durant 17 h et ensuite dans l'HCl 0,25 M durant 6 h) du dépôt formé à -10,0 mA a permis d'obtenir une structure d'intérêt, c'est-à-dire une structure contenant des pores connectés entre eux de tailles sub-micrométriques.

## 6. Perspectives

Différentes pistes pourraient être explorées afin d'optimiser la structure du matériau poreux obtenu par dissolution sélective d'un alliage CuZn préalablement électrodéposé.

L'étude d'un recuit sur la morphologie et la cristallinité des dépôts formés peut être envisagée. En effet, il est connu que l'application d'un recuit permet de relâcher les contraintes mécaniques au sein des dépôts et augmente la cristallinité des dépôts formés [70].

D'autres agents complexant peuvent également être employés afin de rapprocher davantage les potentiels de réductions des ions  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  et empêcher la formation de films salin. La méthode d'électrodéposition à courant pulsé pourrait mener à des dépôts plus lisses et homogènes que la méthode d'électrodéposition à courant et potentiel constant [28]. Ensuite, l'influence de plusieurs paramètres tels que la température du bain, l'agitation, la concentration en sels précurseurs de métaux pourraient être envisagée [71].

La dissolution sélective assistée par chauffage classique et par chauffage à induction pourrait être envisagée. En effet, l'utilisation d'un chauffage de faciliter la dézincification de l'alliage CuZn afin d'obtenir du cuivre nanoporeux. Quant au chauffage par induction, le chauffage local de la surface du dépôt durant la dissolution sélective pourrait conduire à d'autres morphologies intéressantes de cuivre nanoporeux.

Finalement, les dépôts dissouts obtenus lors de ce travail pourraient être utilisées afin de réaliser l'électrodéposition de silicium. Le matériau obtenu après déposition de Si pourrait être testé afin d'évaluer son efficacité en tant que matériau d'anode des batteries aux ions lithium.

## 7. Annexes

### 7.1 Caractérisations électrochimique

Le potentiel d'oxydoréduction d'un couple ( $M^{n+}/M$ ) découle de l'échange d'électrons entre le substrat métallique (M) et l'électrolyte avec lequel il est en contact (équation 34).



Ce potentiel d'oxydoréduction ( $E^{eq}$ ) dépend des concentrations en espèces électro-actives présentes en solution ainsi que de la température comme le montre la relation de Nernst (équation 35).

$$E^{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad 35$$

où, E est le potentiel du couple considéré (V/ENH),  $E^0$  son potentiel standard (V/ENH), R la constante des gaz parfaits, T la température (K), n le nombre d'électrons échangés lors de la réaction, F la constante de Faraday égal à 96 485 C. mol<sup>-1</sup>, [Ox] et [Red] sont les concentrations respectives en espèces oxydées et réduites (M).

Les analyses électrochimiques utilisées au cours de ce travail sont la voltamétrie cyclique (C.V), la chronoampérométrie (C.A) et la chronopotentiométrie (C.P). Ces analyses électrochimiques reposent sur l'application d'un potentiel d'électrode E différent du potentiel d'équilibre ( $E^{eq}$ ) donnée par l'équation de Nernst (équation 34). L'équilibre électrochimique est déplacé dans le sens de l'oxydation lorsque le potentiel appliqué  $E > E^{eq}$  et le courant mesuré est un courant anodique considéré par convention comme positif. Lorsque le potentiel appliqué  $E < E^{eq}$ , l'équilibre électrochimique est déplacé dans le sens de la réduction et le courant mesuré est un courant cathodique considéré par convention comme négatif. Le courant traversant l'interface électrode solution est une mesure de la cinétique de la réaction d'oxydoréduction qui peut être décomposée en trois étapes [72] :



- Diffusion et migration des réactifs de la solution vers l'électrode
- Transfert d'électron à l'interface électrode solution
- Diffusion et migration des produits de l'électrode vers la solution

Ces analyses électrochimiques nécessitent l'utilisation d'une cellule électrochimique à trois électrodes qui comprend une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence (E.R.), une feuille de platine comme contre électrode (C.E.) et un substrat de cuivre d'un cm de largeur et de deux cm de longueur comme électrode de travail (E.T.). Un appareil appelé potentiostat/galvanostat permet de mesurer le courant résultant du déplacement d'équilibre électrochimique suite à l'application d'un potentiel ( $E$ ) différent du potentiel d'équilibre ( $E^{eq}$ ) du système considéré [72].

### 7.1.1 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique aussi appelée voltampérométrie cyclique est une technique électrochimique qui repose sur la mesure de courant ( $i$ ) produite au cours du balayage cyclique de potentiel à l'E.T. entre un potentiel initial ( $E_i$ ) et un potentiel final ( $E_f$ ) [73]. Les pics d'oxydation et de réduction ainsi que les courants associés sont indentifiables sur les cyclovoltamogramme obtenus (Figure 44).

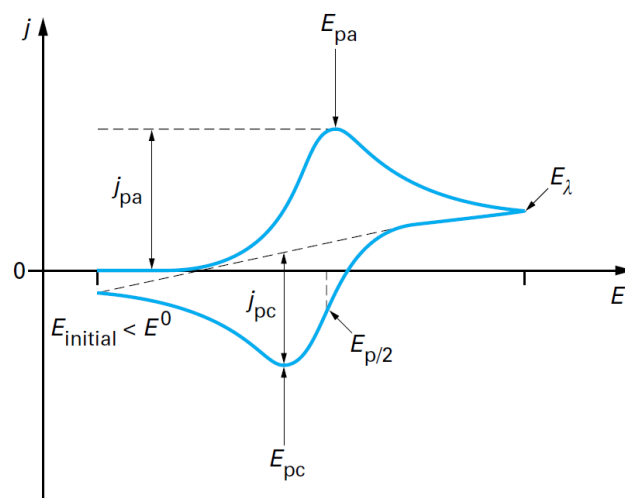


Figure 44 : Représentation d'un voltamogramme cyclique d'un système réversible [73].

L'intensité des pics de courant ( $i_p$ ) observés sur les cyclovoltamogrammes dépend de plusieurs paramètres reliés entre eux par la relation de Randle Sevcik (équation 36).

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \text{ A C (D v n}^3)^{1/2} \quad 36$$

où, A est la surface de l'électrode ( $\text{cm}^2$ ), C est la concentration de l'espèce électro-active (M), D est le coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ), v est la vitesse de balayage du potentiel ( $\text{V}.\text{s}^{-1}$ ) et n correspond au nombre d'électrons échangé au cours de la réaction d'oxydo-réduction.

Cette technique électrochimique permet de donner une information sur la réduction des espèces électro-actives dans différents environnements chimiques, est utilisée afin d'étudier des mécanismes électrochimiques ou pour des analyses quantitatives.

Les analyses voltamétriques s'effectuent à l'aide d'une cellule à spot (Figure 45) dont la surface d'analyse est fixée à  $0,28 \text{ cm}^2$ .

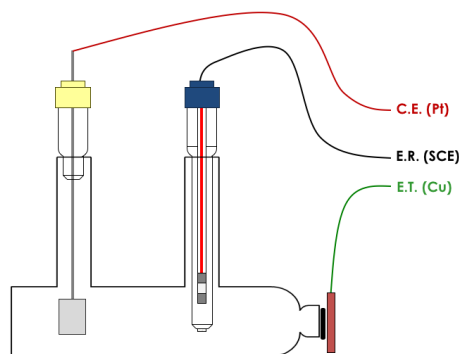


Figure 45 : Représentation d'une cellule électrochimique à spot utilisé pour les analyses cyclovoltamétriques où l'E.T. est le substrat de cuivre utilisé, le R.E. est l'ECS et la C.E. est une feuille de platine [74].

### 7.1.2 Chronoampérométrie et chronopotentiométrie

La chronoampérométrie est une technique qui repose sur la mesure d'un courant (i) au cours du temps suite à l'application d'un potentiel constant (E) [72]. L'évolution du courant (i) durant les premiers instants de la chronoampérométrie obéit à la relation de

Cottrell (équation 37) dans le cas d'une réaction contrôlée par diffusion et qui n'est pas limitée par la cinétique de transfert de charge.

$$i_t = n F A C_i \sqrt{\frac{D_i}{\pi t}} \quad 37$$

où, A est l'aire de la surface de l'électrode (cm<sup>2</sup>), C<sub>i</sub> est la concentration de l'espèce électro-active à l'interface électrode-solution (M), D<sub>i</sub> est le coefficient de diffusion (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>), F est la constante de Faraday égal à 96 485 C.mol<sup>-1</sup>, t est le temps (s) et n correspond au nombre d'électrons échangé au cours de la réaction d'oxydo-réduction.

La chronopotentiométrie est une technique qui se base sur la mesure d'un potentiel (E) suite à l'application d'un courant constant (i). La chronopotentiométrie et la chronoampérométrie permettent d'évaluer la vitesse de réduction des espèces électro-actives et de donner une information sur les mécanismes qui se produisent à l'interface électrode-solution. Ces analyses chronoampérométrique et chronopotentiométrique s'effectuent à l'aide d'une cellule à trois électrodes représentée à la Figure 46.

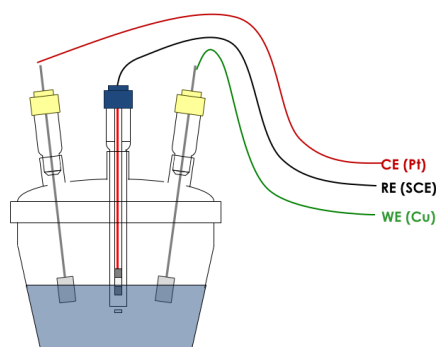


Figure 46 : Représentation d'une cellule électrochimique utilisée pour les analyses chronoampérométriques et potentiométriques où l'E.T. est le substrat de cuivre utilisé, le R.E. est l'ECS et la C.E. est une feuille de platine [74].

## 7.2 Caractérisations spectroscopique

### 7.2.1 Spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X (X.P.S.)

La spectroscopie des photoélectrons induits par rayons X est une technique qualitative et semi-quantitative de la composition chimique à la surface (10-100 Å) qui repose sur l'effet photoélectrique.

Un faisceau monochromatique de rayon X est envoyé à la surface d'un matériau. Ce faisceau de rayon X provoque le départ des électrons de cœur des atomes du matériau, entraînant l'ionisation de ces derniers (équation 38).



Les électrons éjectés sont appelés photoélectrons et leur énergie cinétique est mesurée à l'aide d'un détecteur. Il est possible de déterminer l'énergie de liaison de ces photoélectrons sur base de la connaissance de leur énergie cinétique et de l'énergie du rayonnement X monochromatique émis ainsi que du principe de conservation de l'énergie (équation 39).

$$h\nu = E_{\text{liaison}} + E_{\text{cinétique}} + \Phi \quad 39$$

où,  $E_{\text{liaison}}$  correspond à l'énergie de liaison des photoélectrons (eV),  $E_{\text{cinétique}}$  correspond à l'énergie cinétique des photoélectrons (eV),  $h$  correspond à la constante de Planck égal à  $6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s,  $\nu$  correspond à la fréquence du rayon monochromatique émis (Hz) et  $\Phi$  est l'énergie d'extraction de l'électron du matériau (J).

L'énergie de liaison des photoélectrons détectés est propre à chaque atome. Cette énergie de liaison est également dépendante de l'environnement chimique et du degré d'oxydation de l'atome. Ainsi, la X.P.S. permet de donner une information sur le degré d'oxydation des atomes et leur environnement chimique [75].

Une fois le photoélectron émis, l'atome ionisé doit retourner à l'état fondamental par deux voies de désexcitation : émission d'un rayonnement X ou émission d'un électron Auger

(Figure 47). Ce dernier provient de l'éjection d'un électron de valence de l'atome au cours du processus de désexcitation.

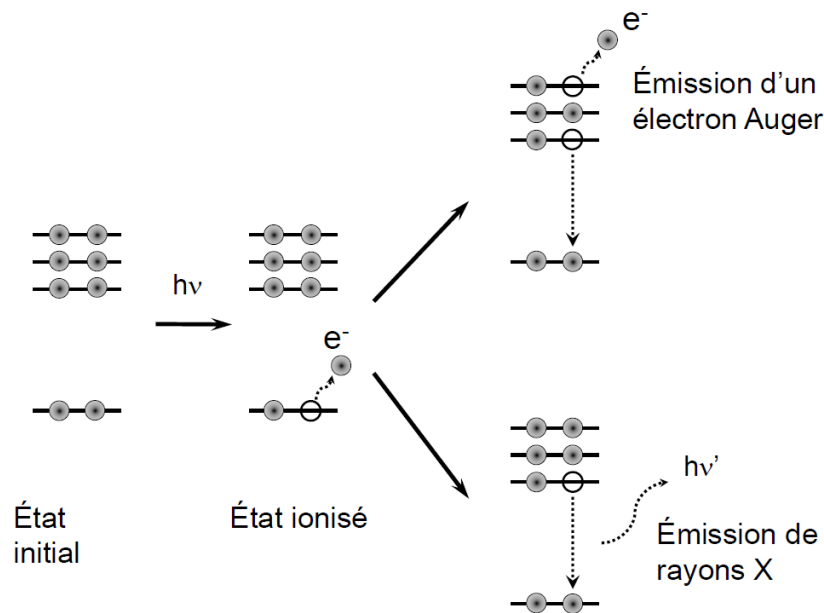


Figure 47 : Représentation de l'émission d'un photoélectron et des deux phénomènes de désexcitation pouvant se produire : désexcitation par émission d'un électron Auger ou émission de rayons X [74].

La X.P.S. permet également des analyses semi-quantitatives des atomes situés à la surface (équation 40).

$$I = K N \sigma \lambda A T = F N$$

40

où,  $I$  correspond à l'intensité du photoélectron détecté,  $N$  est le nombre d'atomes détecté par unité de volume ( $\text{cm}^{-3}$ ),  $\sigma$  est la section efficace de photo-ionisation de l'élément ( $\text{cm}^2$ ),  $\lambda$  est le libre parcours moyen (cm) qui correspond à la distance parcourue par un photoélectron entre l'atome ionisé et le détecteur,  $A$  est l'aire de la surface analysé ( $\text{cm}^2$ ),  $T$  est la fonction de transmission du spectrophotomètre et  $K$  est une constante.  $F$  est le facteur de Scofield qui est un facteur de sensibilité atomique propre à chaque orbitale. Le libre parcours moyen de l'électron ( $\lambda$ ) diminue avec la profondeur d'analyse, ainsi seuls les photoélectrons provenant de la surface, environ une dizaine de nanomètre, atteindront le détecteur. Ce qui fait de la X.P.S. une technique de surface.

Le spectrophotomètre utilisé lors de ce mémoire est représentée à la Figure 48. Ce dernier comprend une source de rayonnement X, produit par une anode en Aluminium, rendu monochromatique suite au passage dans un monochromateur au quartz. Ce monochromateur permet de sélectionner une seule longueur d'onde des rayonnements X produits de sorte que seule la raie  $K_{\alpha}$  de l'anode en aluminium soit émise. L'analyseur permet la séparation des photoélectrons générés par l'échantillon suivant leur énergie cinétique, et ces derniers sont détectés par le détecteur. La chambre d'analyse est sous ultra haut vide (U.H.V.) afin d'éviter que les contaminants rentrent en collision avec les photoélectrons générés. En outre, l'U.H.V. évite l'adsorption des contaminants à la surface de l'échantillon.

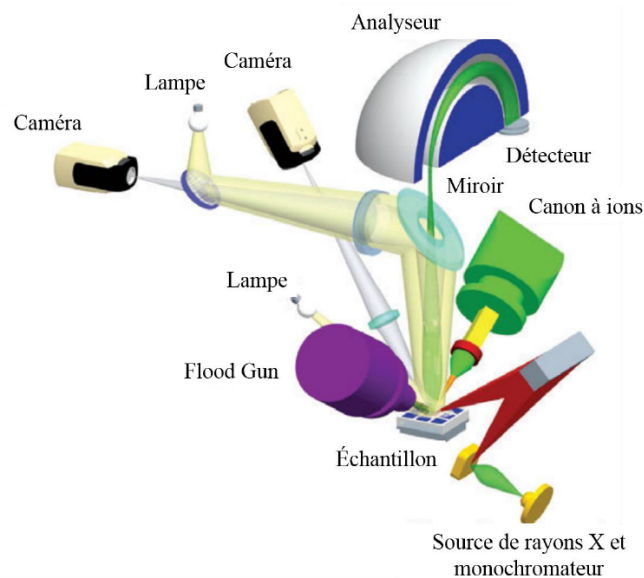


Figure 48 : Représentation des différents constituants du spectromètre utilisé [76].

## 7.3 Caractérisations structurale et morphologique

### 7.3.1 Microscopie électronique à balayage (M.E.B.)

La microscopie électronique à balayage (M.E.B.) est une technique qui permet de donner une information sur la topographie d'un échantillon. C'est une technique d'observation à haute résolution. Elle est couramment employée afin de donner des images détaillées de la surface d'un échantillon.

Un faisceau d'électrons primaire est envoyé à la surface de l'échantillon analysée. Ce faisceau d'électrons interagit avec la matière et plusieurs types d'interactions se produisent tels que des chocs élastiques et inélastiques, la désexcitation par émission d'électrons Auger ou par émission de rayonnement X. Ces différentes interactions se propagent selon une poire d'interaction représentée à la Figure 49.

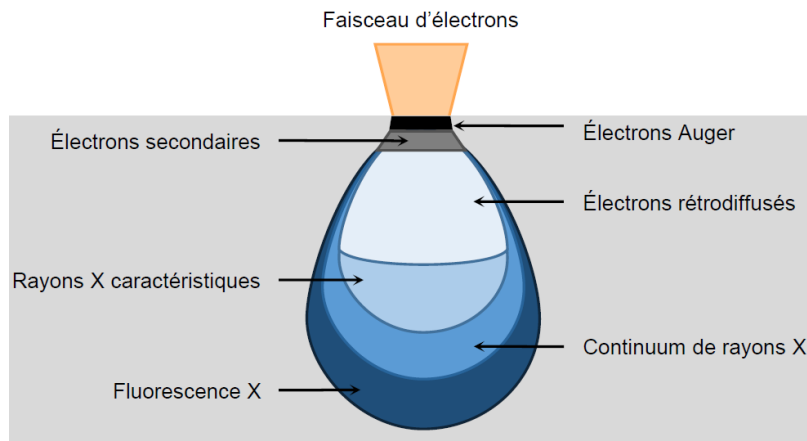


Figure 49 : Représentation des différents phénomènes se produisant lors de l'interaction du faisceau de rayons X primaire avec un échantillon [77].

Deux types d'électrons sont analysés en M.E.B. : les électrons secondaires, provenant de chocs inélastiques, et les électrons rétrodiffusés, provenant de chocs élastiques (Figure 50). En l'occurrence, les images M.E.B. ont été obtenues par analyse des électrons secondaires. Ces derniers possèdent une faible énergie cinétique, et donc un faible libre parcours moyen  $\lambda$ , ainsi seuls les électrons secondaires émis de la surface peuvent atteindre le détecteur afin de donner une image de la topographie de l'échantillon.

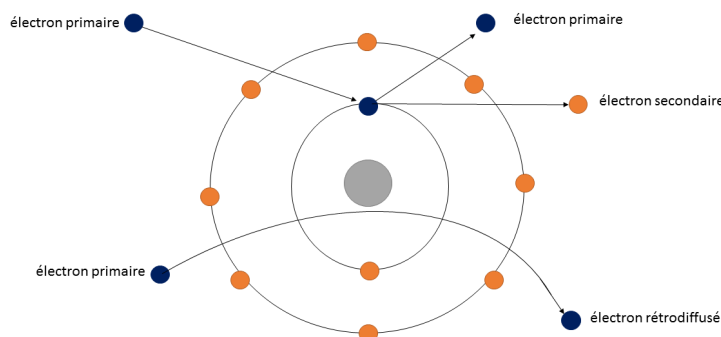


Figure 50 : Représentation du phénomène d'émission d'électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés suite à l'interaction avec les électrons primaires du faisceau incident.

Lors de l'analyse E.D.X. seuls les rayonnements X produits par désexcitation des atomes ionisés sont étudiés. L'énergie du rayonnement X émis est caractéristique de chaque élément, ce qui permet d'effectuer des analyses qualitatives et semi-quantitatives sur des petites zones de l'échantillon de manière simple et efficace. La profondeur d'analyse en E.D.X. varie de 1 à 5  $\mu\text{m}$ .

Un microscope électronique à balayage comprend différentes parties (Figure 51). La partie principale du M.E.B. est le canon à électrons qui permet d'extraire les électrons d'un matériau conducteur vers le vide. Ces derniers sont accélérés par application d'une différence de potentiel (voltage) et condensés à l'aide de lentilles magnétiques. Un détecteur, connecté à un moniteur externe, récolte les électrons secondaires émis par la surface. Pour des analyses E.D.X., un détecteur à rayons X est ajouté au microscope. L'ensemble du système, c'est-à-dire du canon à électrons au détecteur, est sous ultra-haut-vide.

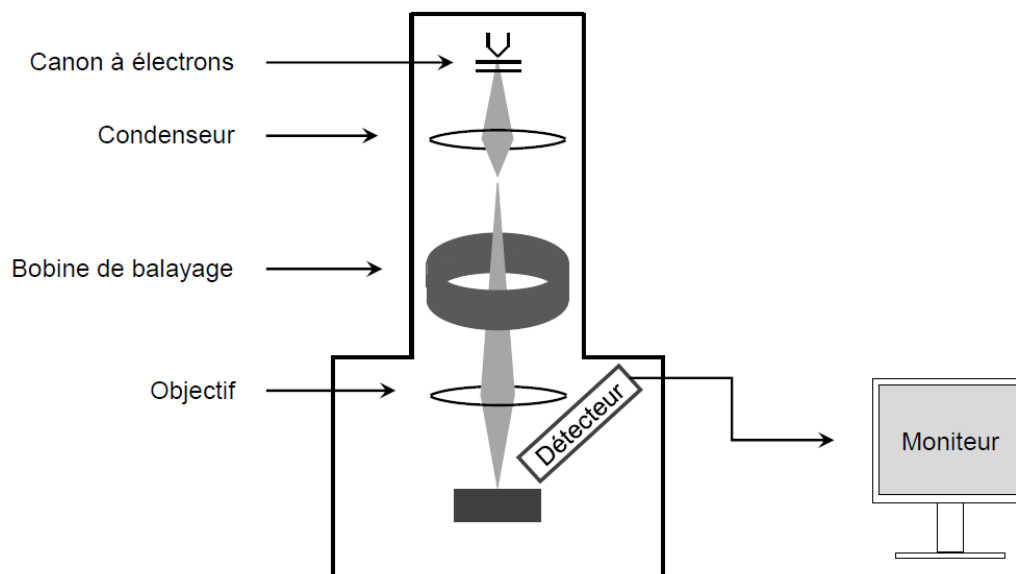


Figure 51 : Représentation schématique simplifié d'un microscope électronique à balayage [77].

### 7.3.2 Diffraction des rayons X (D.R.X.)

La cristallographie aux rayons X, encore appelé diffractométrie de rayons X, est une technique d'analyse qui repose sur l'interaction de rayonnements X et la matière. Cette



technique est principalement utilisée afin de déterminer les différentes phases d'un matériau cristallin.

Les matériaux cristallins sont caractérisés par un réseau direct (réseau cristallin) constitué d'une répétition ordonnée dans les trois directions de l'espace de la maille cristalline. La maille cristalline est la plus petite unité de base à partir de laquelle un cristal peut être reconstruit par simple translation. Le point de jonction entre les mailles cristallines est appelé nœud. Ces nœuds définissent différents plans réticulaires, notés selon les indices de Miller. A ce réseau direct est associé à un réseau réciproque qui est une construction mathématique et géométrique permettant de donner des informations sur les plans réticulaires et les indices de Miller associés.

La loi de Bragg (équation 41) définit les conditions nécessaires pour observer le phénomène de diffraction aux rayons X. Cette loi considère que les rayons X sont réfléchis sur les plans réticulaires du réseau cristallin et qu'il existe un angle  $\theta$  pour lequel une interférence constructive des rayons X réfléchis se produit.

$$2d \sin(\theta) = n \lambda \quad 41$$

où,  $d$  est la distance entre les plans réticulaires en Å,  $\theta$  est l'angle du faisceau incident en °,  $n$  est l'ordre de réflexion et  $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau monochromatique incident (nm).

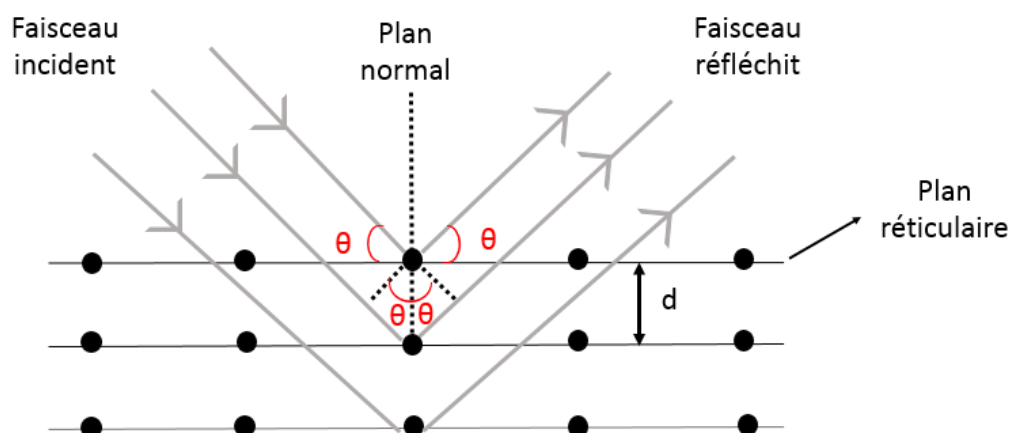


Figure 52 : Représentation géométrique de la loi de Bragg, où le faisceau de rayon X incident est réfléchi par les plans réticulaires, l'angle d'incidence est noté  $\theta$  et la distance interréticulaire est noté  $d$ .

## 8. Références

- [1] C. Janot, B. Ilschner, Matériaux émergents. 218-219. (Presses polytechniques et universitaires romandes, 2001).
- [2] C. Julien, A. Mauger, A. Vijn, K. Zaghib, in Lithium Batteries. 29-68. (Springer International Publishing, Cham, 2016).
- [3] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J. Gang-Zhang, Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.* **7**, 513–537 (2014).
- [4] L. Li, S. Li, Y. Lu, Suppression of dendritic lithium growth in lithium metal-based batteries. *Chem. Commun.* **54**, 6648–6661 (2018).
- [5] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, Y. Qi, Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries. *npj Comput. Mater.* **4**, 15 (2018).
- [6] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, Y. Qi, Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries. *npj Comput. Mater.* **4**, 15 (2018).
- [7] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon N. Y.* **105**, 52–76 (2016).
- [8] H. Wu, Y. Cui, Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries. *Nano Today.* **7**, 414–429 (2012).
- [9] A. Casimir et al., Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation. *Nano Energy.* **27**, 359–376 (2016).
- [10] F. Ozanam, M. Rosso, Silicon as anode material for Li-ion batteries. *Mater. Sci. Eng. B.* **213**, 2–11 (2016).

- [11] S. Myungbeom, L.Dong Geun, P.Hyeong-II, P.Cheolho, C. Jeong-Hee, K. Hansu, Microstructure Controlled Porous Silicon Particles as a High Capacity Lithium Storage Material via Dual Step Pore Engineering. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1800855 (2018).
- [12] Y. Ding, Z. Zhang, Nanoporous Metals for Advanced Energy Technologies. 175-179 (Springer, 2016).
- [13] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F.Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl. Chem.* **66**, 1739–1758 (1994).
- [14] T. Song, M. Yan, M. Qian, The enabling role of dealloying in the creation of specific hierarchical porous metal structures. *Corros. Sci.* **134**, 78–98 (2018).
- [15] J. Zhang, C.M. Li: Nanoporous metals: Fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 7016 (2012).
- [16] Q. Yang, S. Liang, B. Han, J. Wang, R. Mao, Preparation and properties of enhanced bulk nanoporous coppers. *Mater. Lett.* **73**, 136–138 (2012).
- [17] J. Erlebacher, K. Sieradzki, Pattern formation during dealloying. *Scr. Mater.* **49**, 991–996 (2003).
- [18] R. Mao, S. Liang, X. Wang, Q. Yang, B. Han, Effect of preparation conditions on morphology and thermal stability of nanoporous copper. *Corros. Sci.* **60**, 231–237 (2012).
- [19] T. M. Martin, D. B. Robinson, R. J. Narayan, in *Precious Metals for Biomedical Applications*. 148–162 (Elsevier, 2014).

- [20] L. Cuiling, I. Muhammad, L. Jianjian, L. Xiliang, J. Bo, M. Victor, K. Jeonghun, Y. Yusuke, Electrochemical Deposition: An Advanced Approach for Templated Synthesis of Nanoporous Metal Architectures. *Acc. Chem. Res.* **51**, 1764–1773 (2018).
- [21] Y. Bao, C. Shi, T. Wang, X. Li, J. Ma, Recent progress in hollow silica: Template synthesis, morphologies and applications. *Micro. Meso. Mater.* **227**, 121–136 (2016).
- [22] X. S. Zhao, S. Fabing, Y. Qingfeng, G. Wanping, B. Xiao Ying, Z. Zuocheng, Templating methods for preparation of porous structures. *J. Mater. Chem.* **16**, 637–648 (2006).
- [23] T. A. Rebbecchi, Y. Chen, Template-based fabrication of nanoporous metals. *J. Mater. Res.* **33**, 2–15 (2018).
- [24] Y. Shen, J. Xu, L. Na et al. A micro-initiator realized by in-situ synthesis of three-dimensional porous copper azide and its ignition performance. *Chem. Eng. J.* **326**, 1116–1124 (2017).
- [25] B. J. Plowman, L. A. Jones, S. K. Bhargava, Building with bubbles: the formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition. *Chem. Commun.* **51**, 4331–4346 (2015).
- [26] W. Gierlotka, S. Chen, Thermodynamic descriptions of the Cu–Zn system. *J. Mater. Res.* **23**, 258–263 (2008).
- [27] J. Andrade-Gamboa et al., Stability of Cu–Zn phases under low energy ball milling. *Mater. Sci. Eng. A.* **447**, 324–331 (2007).
- [28] “Microstructure and Phase Transformations in Multicomponent Systems Chapter Outline: Phase Diagrams,” ([https://web.utk.edu/~prack/mse201/Chapter 9](https://web.utk.edu/~prack/mse201/Chapter%209)).
- [29] J.-O. Carlsson, Chemical Vapor Deposition. *Handb. Depos. Technol. Film. Coatings*, 314–363 (2010).

- [30] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, International Union of Pure and Applied Chemistry. Standard potentials in aqueous solution (M. Dekker, New York, 1st ed., 1985).
- [31] M. R. H. de Almeida et al., Electrodeposition of copper–zinc from an alkaline bath based on EDTA. *Surf. Coatings Technol.* **206**, 95–102 (2011).
- [32] C. Ramírez, J. A. Calderón, Study of the effect of Triethanolamine as a chelating agent in the simultaneous electrodeposition of copper and zinc from non-cyanide electrolytes. *J. Electroanal. Chem.* **765**, 132–139 (2016).
- [33] A. Survila et al., Codeposition of Zinc and Copper in Gluconate-Sulfate Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **160**, D428–D433 (2013).
- [34] L. F. de Senna, S. L. Díaz, L. Sathler, Hardness analysis and morphological characterization of copper-zinc alloys produced in pyrophosphate-based electrolytes. *Mater. Res.* **8**, 275–279 (2005).
- [35] L. F. Senna, S. L. Díaz, L. Sathler, Electrodeposition of copper-zinc alloys in pyrophosphate-based electrolytes. *J. Appl. Electrochem.* **33**, 1155–1161 (2003).
- [36] C. Karwas, T. Hepel, Morphology and Composition of Electrodeposited Cobalt-Zinc Alloys and the Influence of Boric Acid. *J. Electrochem. Soc.* **136**, 1672–1678 (1989).
- [37] K.-M. Yin, B.-T. Lin, Effects of boric acid on the electrodeposition of iron, nickel and iron-nickel. *Surf. Coatings Technol.* **78**, 205–210 (1996).
- [38] M. Ishikawa, H. Enomoto, M. Matsuoka, C. Iwakura, Effect of tetraborate ions on electrodeposition of nickel—copper alloy from a pyrophosphate bath. *Electrochim. Acta.* **39**, 2153–2157 (1994).
- [39] X. HE et al., Process of electroless plating Cu-Sn-Zn ternary alloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* **16**, 223–228 (2006).

- [40] C. Domínguez-Ríos et al., Effect of tartrate salt concentration on the morphological characteristics and composition of Cu-Zn electroless plating on zamak 5 zinc alloy. *Surf. Coatings Technol.* **202**, 4848–4854 (2008).
- [41] H.-J. Qiu, L. Peng, X. Li, H. T. Xu, Y. Wang, Using corrosion to fabricate various nanoporous metal structures. *Corros. Sci.* **92**, 16–31 (2015).
- [42] E. E. Langenegger, F. P. A. Robinson, A Study of the Mechanism of Dezincification of Brasses. *Corros.* **25**, 59–66 (1969).
- [43] W.H. Bassett, C.H Davis, *Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng.*, **71**, 769 (1924).
- [44] H. W. Pickering, Formation of New Phases during Anodic Dissolution of Zn-Rich Cu-Zn Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **117**, 8 (1970).
- [45] H. Sugawara, H. Ebiko, Dezincification of brass. *Corros. Sci.* **7**, 513–523 (1967).
- [46] R. H. Heidersbach, E. D. Verink, The Dezincification of Alpha and Beta Brasses. *Corros.* **28**, 397–418 (1972).
- [47] J. Chen, M. Salmeron, T. Devine, Intergranular vs transgranular stress corrosion cracking of Cu 30-Au. *Scr. Metall. Mater.* **26**, 739–742 (1992).
- [48] K. Sieradzki, The Relationship Between Dealloying and Transgranular Stress-Corrosion Cracking of Cu-Zn and Cu-Al Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **134**, 1635 (1987).
- [49] Y. Sun, T. J. Balk, A multi-step dealloying method to produce nanoporous gold with no volume change and minimal cracking. *Scr. Mater.* **58**, 727–730 (2008).
- [50] N. T. Tuan, J. Park, J. Lee, J. Gwak, D. Lee, Synthesis of nanoporous Cu films by dealloying of electrochemically deposited Cu-Zn alloy films. *Corros. Sci.* **80**, 7–11 (2014).

- [51] C. Zhang, H. Yue, H. Wang, G. Ding, Z. Xiaolin, Nanoporous Copper Films with High Surface Area Formed by Chemical Dealloying from Electroplated CuZn Alloy. *Micro Nanosyst.* **8**, 13–18 (2016).
- [52] F. Haque, M. S. Rahman, E. Ahmed, P. K. Bakshi, A. A. Shaikh, Cyclic Voltammetric Study of the Redox Reaction of Cu (II) in Presence of Ascorbic Acid in Different pH Media. *Dhaka Univ. J. Sci* **61**, 161-165 (2013).
- [53] A. Karantonis, I. Gerostathi, E. Bourbos, N. Kouloumbi Corrosion and Passivity of Copper in Basic Solutions of Acetate Ions. in **41**, 295-300 (2014).
- [54] M. Y. Hacıbrahimoglu, A. Yavuz, M. Öztaş, M. Bedir, ELECTROCHEMICAL AND STRUCTURAL STUDY OF ZINC-RICH BRASS DEPOSITED FROM PYROPHOSPHATE ELECTROLYTE ONTO THE CARBON STEEL. *Dig. J. Nanomater. Biostructures* **11**, 251–262 (2016).
- [55] R. M. Smith, et al. Critical Stability Constants. (Springer US, 1989).
- [56] H. Konno, M. Nagayama, The role of pyrophosphate in copper deposition from cupric pyrophosphate solutions. *Electrochim. Acta* **23**, 1001–1007 (1978).
- [57] A. R. Despić, V. Marinović, V. D. Jović, Kinetics of deposition and dissolution of brass from the pyrophosphate—oxalate bath. *J. Electroanal. Chem.* **339**, 473–488 (1992).
- [58] B. A. Lamping, T. J. O’Keefe, Evaluation of zinc sulfate electrolytes by cyclic voltammetry and electron microscopy. *Metall. Trans. B* **7**, 551–558 (1976).
- [59] D. R. Fosnacht, T. J. O’Keefe, Evaluation of zinc sulphate electrolytes containing certain impurities and additives by cyclic voltammetry. *J. Appl. Electrochem.* **10**, 495–504 (1980).

- [60] R. Juškėnas, V. Karpavičienė, V. Pakštas, A. Selskis, V. Kapočius, Electrochemical and XRD studies of Cu-Zn coatings electrodeposited in solution with d-mannitol. *J. Electroanal. Chem.* **602**, 237–244 (2007).
- [61] Pourbaix, M. Houston. National Association of Corrosion Engineers (1974).
- [62] R. Juškėnas, V. Karpavičienė, V. Pakštas, A. Selskis, V. Kapočius, Electrochemical and XRD studies of Cu-Zn coatings electrodeposited in solution with d-mannitol. *J. Electroanal. Chem.* **602**, 237–244 (2007).
- [63] T. Vagramyan, J. S. L. Leach, J. R. Moon, On the problems of electrodepositing brass from non-cyanide electrolytes. *Electrochim. Acta* **24**, 231–236 (1979).
- [64] Y. Fujiwara, H. Enomoto, Electrodeposition of Cu-Zn alloys from glucoheptonate baths. *Surf. Coatings Technol.* **35**, 101–111 (1988).
- [65] L. S. Dake, D. R. Baer, J. M. Zachara, Auger parameter measurements of zinc compounds relevant to zinc transport in the environment. *Surf. Interface Anal.* **14**, 71–75 (1989).
- [66] T. L. Barr, J. J. Hackenberg, Determination of the onset of the dezincification of . alpha.-brass using x-ray photoelectron (ESCA) spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5390–5394 (1982).
- [67] M. C. Biesinger, L. W. Lau, A. R. Gerson, R. S. C. Smart, Resolving surface chemical states in X.P.S.. analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 887–898 (2010).
- [68] V. I. Kravtsov, V. V. Kondratiev, Kinetics and mechanism of pyrophosphate metal complexes electroreduction. *Electrochim. Acta* **36**, 427–434 (1991).
- [69] P. R Roberge, Handbook of corrosion engineering. (McGraw-Hill, 2000).



- [70] B. T. Sofyan, I. Basori, Effects of deformation and annealing temperature on the microstructures and mechanical properties of Cu-32%Zn brass. *J. Eng. Appl. Sci* **11**, (2016).
- [71] K. Clauwaert, K. Binnemans, E. Matthijs, J. Fransaer, Electrochemical studies of the electrodeposition of copper-zinc-tin alloys from pyrophosphate electrolytes followed by selenization for CZTSe photovoltaic cells. *Electrochim. Acta* **188**, 344–355 (2016).
- [72] H. H. Girault, Electrochimie physique et analytique. (Presses polytechniques et universitaires romandes, 2008).
- [73] F. BADIOUI, Voltampérométrie. Théorie et mise en œuvre expérimentale. “Techniques d’analyse” (1999).
- [74] B. Arrozin, Modification de surface de Nickel par greffage électroless de sels de diazonium comme promoteur d’adhésion pour le dépôt de polyélectrolytes (Unamur, 2014).
- [75] J. F. Watts, X-ray photoelectron spectroscopy. *Vacuum* **45**, 653–671 (1994).
- [76] K-Alpha: A New Concept in X.P.S., Thermo Fisher Scientific Inc. (2008).
- [77] S. Vivegnis, Electrodeposition d’aluminium sur aciers inoxydables et carbone en milieu liquide ionique. (Unamur, 2015).